



UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

ESCUELA UNIVERSITARIA DE INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL

Proyecto Fin de Carrera

**ELIMINACIÓN DE NO_x y SO₂
MEDIANTE MATERIALES ZEOLÍTICOS
PREPARADOS A PARTIR DE CENIZAS
VOLANTES.**



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS



icb

INSTITUTO DE
CARBOQUÍMICA

Autora:	Raquel Vicente Ferrer
Especialidad:	Química Industrial
Convocatoria:	Septiembre 2010
Director (EUTIZ):	M ^a Isabel Teruel Maicas
Directores (CSIC):	Roberto Juan Mainar María Teresa Izquierdo Pantoja

PROYECTO FIN DE CARRERA



CSIC

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

El trabajo expuesto en esta Memoria ha sido realizado en las instalaciones del Instituto de Carboquímica del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) de Zaragoza en el Departamento de Procesos Químicos bajo la dirección del Dr. Roberto Juan Mainar y la Dra. María Teresa Izquierdo Pantoja.

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento:

Al Dr. Roberto Juan Mainar, director de este proyecto en el Instituto de Carboquímica, por su guía, consejos y dedicación durante la realización de este proyecto y su posterior escritura.

A la Dra María Teresa Izquierdo Pantoja, subdirectora del Instituto de Carboquímica, por su orientación, disposición, interés y ánimo.

A la Dra M^a Isabel Teruel Maicas, directora de este proyecto en la EUITIZ, por abrirme las puertas del Instituto de Carboquímica, por su interés y colaboración.

Al personal que integra el Instituto de Carboquímica, por hacer de esos meses en el laboratorio un grato recuerdo.

A esos profesores que hacen que su forma de dar clase sea algo más que eso.

A mis amigos, por eso, por ser amigos y estar ahí siempre.

A mi familia, incluyendo a los que ya no están y los que están por venir, por ser un pilar básico en mi vida, por quererme, apoyarme y enseñarme que pase lo que pase nunca hay que rendirse.

GRACIAS a todos.

ÍNDICE

I. OBJETIVO Y ALCANCE DEL PROYECTO	1 -
1 INTRODUCCIÓN	3 -
1.1 Los óxidos de nitrógeno	3 -
1.1.1 Fuentes de formación y emisión de NO _x	3 -
1.1.2 Problemática de las emisiones de NO _x	5 -
1.1.2.1 Reacciones atmosféricas de los NO _x	6 -
1.1.2.2 Efectos contaminantes.....	8 -
1.1.3 Medidas de control de los NO _x	8 -
1.1.3.1 Antes de la combustión.....	9 -
1.1.3.2 Durante la combustión (medidas primarias).....	9 -
1.1.3.3 Después de la combustión (medidas secundarias).....	10 -
1.2 Los óxidos de azufre	15 -
1.2.1 Fuentes de formación y emisión de SO ₂	15 -
1.2.2 Problemática de las emisiones de SO ₂	17 -
1.2.3 Medidas de control del SO ₂	18 -
1.2.3.1 Antes de la combustión.....	18 -
1.2.3.2 Durante la combustión.....	19 -
1.2.3.3 Después de la combustión.....	21 -
1.3 Las zeolitas	28 -
1.3.1 ¿Qué es una zeolita?.....	28 -
1.3.2 Clasificación de las zeolitas.....	31 -
1.3.3 Las zeolitas como catalizadores SCR.....	32 -
1.3.4 Las zeolitas para retención del SO ₂	33 -
1.3.5 Métodos de síntesis de zeolitas.....	34 -
1.3.6 Zeolita objeto de estudio: Faujasita tipo Y.....	35 -
1.3.7 Propiedades y aplicaciones de las zeolitas.....	39 -

1.4	Las cenizas volantes	- 44 -
1.4.1	Características de las cenizas volantes	- 44 -
1.4.2	Datos de producción mundial de cenizas volantes	- 45 -
1.4.3	Usos de las cenizas volantes	- 46 -
1.4.4	Otros usos: aprovechamiento de cenizas volantes como fuente de silicio en zeolitas	- 47 -
2	METODOLOGÍA	- 48 -
2.1	Síntesis de zeolita	- 48 -
2.1.1	Síntesis de zeolita Faujasita Y a partir de extracto alcalino de ceniza volante	- 48 -
2.1.2	Preparación de la zeolita ácida	- 51 -
2.1.3	Preparación de la zeolita de cobre	- 53 -
2.1.3.1	Ensayos de intercambio con cobre	- 53 -
2.2	Nomenclatura descriptiva de las zeolitas utilizadas	- 56 -
2.3	Determinación de la capacidad de intercambio de la zeolita Faujasita Y	- 56 -
2.3.1	Electrodo selectivo de amonio	- 56 -
2.4	Determinación de la estequiometría de los materiales zeolíticos preparados	- 62 -
2.5	Preparación de monolitos de zeolita de cobre	- 62 -
2.5.1	Aglomeración para la formación de monolitos	- 63 -
2.5.2	Calcinación	- 64 -
2.6	Preparación de monolitos de zeolita ácida y zeolita sódica	- 64 -
2.7	Caracterización de los materiales zeolíticos preparados	- 64 -
2.7.1	Análisis químico (ICP-OES)	- 65 -
2.7.2	Microscopía (SEM)	- 67 -
2.7.3	Difracción de Rayos X	- 68 -
2.8	Ensayos de eliminación de NO_x y SO₂ en planta de laboratorio	- 69 -
2.8.1	Instalación experimental	- 69 -
2.8.1.1	Sistema de control y mezcla de gases	- 71 -

2.8.1.2	Reactor	72 -
2.8.1.3	Sistema de análisis	72 -
2.8.2	Calibración con gases patrón	73 -
2.9	Condiciones experimentales de los ensayos de eliminación de NO_x y SO₂.....	76 -
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	79 -
3.1	Capacidad de intercambio de la zeolita Faujasita Y.....	79 -
3.2	Caracterización de las cenizas volantes	79 -
3.3	Caracterización de la zeolita sódica	81 -
3.3.1	Cálculos estequiométricos para la zeolita sódica.....	81 -
3.3.1.1	Análisis ICP-OES	81 -
3.3.1.2	Análisis SEM-EDX	81 -
3.3.1.3	Compensación de cargas y enlaces con el oxígeno	82 -
3.3.1.4	Análisis elemental (C, H, N, S).....	83 -
3.3.2	Difracción de Rayos X.....	83 -
3.4	Caracterización de la zeolita ácida	84 -
3.4.1	Cálculos estequiométricos de la zeolita ácida.....	85 -
3.4.1.1	Análisis ICP-OES	85 -
3.4.1.2	Análisis SEM-EDX	86 -
3.4.1.3	Análisis elemental (C, H, N, S).....	86 -
3.4.2	Difracción de Rayos X.....	87 -
3.5	Preparación de la zeolita de cobre	88 -
3.5.1	Estudios de intercambio	88 -
3.6	Caracterización de la zeolita de cobre.....	91 -
3.6.1	Cálculos estequiométricos de la zeolita de cobre	91 -
3.6.1.1	Análisis ICP-OES	91 -
3.6.1.2	Análisis SEM-EDX	91 -
3.6.1.3	Análisis elemental (C, H, N, S).....	92 -
3.6.2	Difracción de Rayos X.....	94 -
3.6.3	Microscopía.....	95 -

3.7	Preparación de monolitos de los materiales zeolíticos preparados.....	- 95 -
3.8	Caracterización de los monolitos por SEM-EDX	- 97 -
3.9	Ensayos de reducción de NO_x en planta experimental de laboratorio con zeolita de cobre.....	- 98 -
3.9.1	Experimentos con la zeolita de cobre.....	- 99 -
3.9.2	Experimentos con la zeolita ácida	- 102 -
3.10	Ensayos de retención de SO₂ en planta experimental de laboratorio con zeolita de cobre.....	- 104 -
3.10.1	Experimentos con la zeolita de cobre.....	- 104 -
3.10.2	Experimentos con la zeolita sódica	- 109 -
4	CONCLUSIONES	- 112 -
5	BIBLIOGRAFÍA	- 114 -

I. OBJETIVO Y ALCANCE DEL PROYECTO

El presente proyecto tiene por objeto ser presentado como proyecto final de carrera de Ingeniería Técnica Industrial, especialidad Química Industrial. Dicho proyecto se ha llevado a cabo en el Instituto de Carboquímica de Zaragoza, el cual se halla integrado en el Área de Ciencia y Tecnologías Químicas del CSIC y desarrolla su actividad investigadora fundamentalmente en las líneas de energía y medio ambiente y los procesos químicos y materiales relacionados.

Dentro del mismo, el proyecto se ha desarrollado en el Grupo de Procesos Químicos Avanzados, perteneciente al Departamento de Procesos Químicos y siguiendo la línea de investigación bajo la denominación: "Aprovechamiento de cenizas volantes de carbón para aplicaciones medioambientales: eliminación de SO₂, NO y Hg".

El proyecto ha sido financiado por el Ministerio de Educación y Ciencia (CTM2004-0454-C02-01/TECNO) y cofinanciado por la Unión Europea.

En el presente proyecto se propone reutilizar y/o revalorizar las cenizas volantes resultantes de la combustión del carbón, como alternativa a su uso en la industria cementera. El trabajo tiene dos grandes objetivos, por un lado el aprovechamiento de la parte inorgánica de las cenizas para la síntesis de las zeolitas y por otro lado evaluar la actividad catalítica de las zeolitas sintetizadas para la eliminación de contaminantes procedentes de corrientes de combustión, como son los NO_x y el SO₂.

Estos dos grandes objetivos pueden desglosarse en varios hitos para la consecución de los mismos:

- Uso de cenizas volantes como fuente de silicio en la síntesis de zeolitas.
- Síntesis de la zeolita Faujasita (tipo Y) y preparación de su forma ácida.
- Dopado de zeolitas con cobre mediante intercambio catiónico y determinación de las condiciones de ensayo óptimas (concentración, temperatura y tiempo).
- Preparación de las zeolitas-Cu para la eliminación de NO_x y SO_2 , aglomeración y conformado de monolitos.
- Evaluación de la capacidad de eliminación de NO_x mediante técnica SCR y retención de SO_2 .

1 INTRODUCCIÓN

1.1 LOS ÓXIDOS DE NITRÓGENO

La denominación NO_x engloba a NO y NO_2 , siendo en los gases emitidos en las centrales térmicas aproximadamente un 90 % NO y el resto NO_2 .

1.1.1 FUENTES DE FORMACIÓN Y EMISIÓN DE NO_x

Los óxidos de nitrógeno que se emiten tienen principalmente un origen proveniente de la actividad humana, aunque también tienen un origen natural.

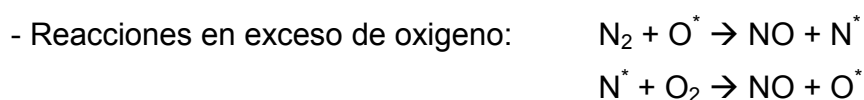
En las emisiones naturales, los compuestos de nitrógeno almacenados en las plantas se liberan como óxidos de nitrógeno cuando se queman sus biomas.

Por el contrario las emisiones de origen humano no tienen un único origen y provienen de fuentes estacionarias, que incluyen las centrales que utilizan como fuente de energía primaria combustibles fósiles y las fuentes móviles, los vehículos motorizados que necesitan derivados de combustibles fósiles para su funcionamiento.

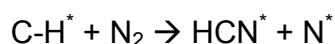
Sus reacciones en la atmosfera han dado lugar a una amplia variedad de efectos medioambientales. Teniendo un impacto mayor las emisiones de origen humano porque se producen en zonas concretas, dando lugar a concentraciones locales elevadas de NO_x , con los consecuentes peligros para la salud y el medio ambiente.

La formación de NO_x tiene lugar a partir de tres procesos diferentes:

- NO_x térmico: Transcurre según el proceso de Zeldovich por el cual el N₂ atmosférico se combina con el O₂ a altas temperaturas (comienza a temperaturas superiores a 1300 °C y aumenta con está).



- NO combustible: Se forma por oxidación del nitrógeno ligado químicamente al carbón.
- NO rápido: A partir del nitrógeno del aire y de combustibles ricos en hidrocarburos se producen compuestos de cianuro que se transforman por vía de intermedios en NO.



Independiente del mecanismo de formación, el componente mayoritario es el NO, aunque se oxida fácilmente a NO₂ incluso a temperatura ambiente. (Seinfeld, 1978). El equilibrio entre ambos óxidos es función de la temperatura, la concentración de los gases y del tiempo de contacto de los mismos en el combustor.

1.1.2 PROBLEMÁTICA DE LAS EMISIONES DE NO_x

Los óxidos de nitrógeno son una familia importante de compuestos químicos que contaminan el aire. De todos ellos el NO (óxido nítrico) y NO₂ (dióxido de nitrógeno) son los que están en el aire en cantidades apreciables.

El NO es un gas incoloro e inodoro, tóxico a altas concentraciones y presente en el aire en menos de 0,50 ppm. Aunque a baja concentración su tolerancia por los seres vivos es aceptable, sin embargo, es un precursor del NO₂, y por tanto, responsable en parte de la contaminación fotoquímica.

El NO₂ no es sólo un contaminante importante del aire por sí sólo, sino que también reacciona en la atmósfera para formar ozono (O₃) y lluvia ácida.

Es importante destacar que el ozono que se desea minimizar es el ozono troposférico; esto es, el ozono en el aire ambiental que se respira. No se habla acerca del ozono en la atmósfera superior que no podemos respirar. El ozono estratosférico nos protege y protege a la tropósfera de la radiación proveniente del sol.

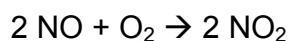
El ozono troposférico ha sido y sigue siendo un problema significativo de contaminación del aire y es el principal constituyente del smog fotoquímico (niebla visible resultado de la polución aérea que contiene oxidantes fotoquímicos).

Los óxidos de nitrógeno son causantes también de otros daños medioambientales, como se verá en este apartado.

1.1.2.1 REACCIONES ATMOSFÉRICAS DE LOS NO_x

Reacciones del óxido nítrico (NO)

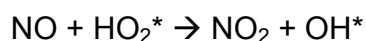
Considerado gas tóxico, supone alrededor del 90 % de las emisiones totales producidas por la combustión de combustibles fósiles. Su tiempo de vida en la troposfera (zonas con disponibilidad de oxígeno) es muy corto, ya que se oxida fotoquímicamente a NO₂ según la reacción:



En zonas más bajas de la atmósfera, donde el contenido de oxígeno no es tan abundante, el NO reacciona rápidamente con el ozono acelerando el proceso de destrucción de la capa de ozono.



El NO atmosférico también puede reaccionar con radicales hidroperoxílicos, presentes habitualmente en áreas urbanas, liberando radicales hidroxilo (OH*).

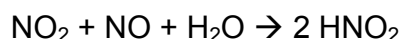
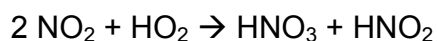


Reacciones del dióxido de nitrógeno (NO₂)

El NO₂ proviene casi en su totalidad de la oxidación del NO y entre el 5-10 % de la combustión de los combustibles fósiles.

El NO₂ reacciona en la presencia del aire y la luz ultravioleta (UV) bajo la luz del sol para formar ozono y óxido nítrico (NO).

La captación del NO y NO₂ por las gotas de agua presentes en la atmósfera puede producir ácidos nítrico y nitroso de dos formas:



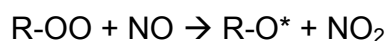
Los ácidos formados se eliminan de la atmósfera, bien por deposición seca o húmeda, contribuyendo a la acidificación de las áreas contaminadas de forma masiva.

Reacciones con otros contaminantes

Los NO_x y los óxidos de azufre (SO_x) en la atmósfera son capturados por la humedad para formar lluvia ácida. La **lluvia ácida**, junto con la deposición seca y húmeda, afecta severamente ciertos ecosistemas y directamente a algunos sectores de nuestra economía. Además, los NO_x pueden reaccionar con el SO₂ provocando un aumento de su velocidad de oxidación.

El NO puede reaccionar también con los radicales libres en la atmósfera, que han sido creados por la acción de la luz UV sobre compuestos orgánicos volátiles (COV). A su vez, los radicales libres oxidan el NO a NO₂. De esta manera, cada molécula de NO puede producir ozono troposférico un número de veces múltiplo de 40. Esto continuará hasta que los COV sean reducidos a compuestos de cadenas cortas de carbón que dejan de ser fotorreactivos (una reacción causada por la luz). Una molécula de COV puede por lo general realizar esto unas 5 veces.

Cuando los óxidos de nitrógeno reaccionan con oxígeno e hidrocarburos, pueden producir radicales peróxido de naturaleza orgánica (*PAN*), ozono (O₃) y NO, que contribuyen al **smog fotoquímico** y a la oxidación del NO a NO₂:



1.1.2.2 EFECTOS CONTAMINANTES

Las reacciones de los óxidos de nitrógeno han dado lugar a una amplia variedad de efectos medioambientales entre los que destaca la producción de *smog* fotoquímico, que a su vez contribuye a la destrucción de la capa de ozono.

El impacto ambiental generado por estos óxidos se puede clasificar en función de los distintos focos donde actúan. Se distinguen así:

- Los efectos sobre el agua dulce producidos por el óxido nitroso (debido al uso de fertilizantes) y de modo indirecto por los NO_x es la nitrificación de las aguas.
- Sobre las plantas y los bosques estos óxidos producen la acidificación de los suelos debido a su asociación con el SO_2 . A su vez, debido a fenómenos atmosféricos y al sinergismo de los NO_x con el SO_2 , se aceleran los procesos físicos, químicos y biológicos que se producen en los materiales.
- El poder irritante del NO_2 en las vías respiratorias provoca daños sobre la salud humana. El efecto del NO sobre la sangre es significativo debido a su poder de formación de metahemoglobina.

Todos estos factores indican una necesidad obvia de reducir las emisiones de NO_x . Para ello se debe entender primero la generación y el control de la “familia NO_x ” de contaminantes del aire.

1.1.3 MEDIDAS DE CONTROL DE LOS NO_x

Las medidas llevadas a cabo para el control de las emisiones de NO_x a la atmósfera son distintas dependiendo de la fuente de origen de los mismos.

En el caso de las fuentes móviles, se suelen utilizar catalizadores para hacer reaccionar los óxidos de nitrógeno con las especies reductoras de los gases de escape.

Para el caso de fuentes estacionarias, los principales focos son las centrales que utilizan combustible fósil, y las medidas aplicables en la industria están pensadas para este tipo de instalaciones.

El control de las emisiones de NO_x puede realizarse en tres etapas atendiendo a medidas que se realizan antes, durante y después de la combustión.

1.1.3.1 ANTES DE LA COMBUSTIÓN

Una opción, no siempre posible, sería la sustitución del combustible por otro con un menor contenido en nitrógeno, o llevar a cabo procesos de desnitrificación.

1.1.3.2 DURANTE LA COMBUSTIÓN (MEDIDAS PRIMARIAS)

Se emplean diferentes técnicas.

- Escalonamiento del aire, método también conocido como combustión en dos etapas, que permite volatilizar el carbón en condiciones de baja estequiometría, consiguiendo que el nitrógeno del combustible pase a nitrógeno molecular. Finalmente se añade aire adicional en la zona de postcombustión para completar el quemado del carbón.
- Los quemadores de bajo NO_x , que producen una combustión retardada en los lugares donde se introducen aire y combustible. El nivel de oxígeno disponible es menor en las zonas donde resulte crítico para la formación de los NO_x y la cantidad de carbón quemado en el pico de temperatura decrece.

- Escalonamiento de la entrada de combustible, método también conocido como reburning, tiene como propósito la reducción de los óxidos de nitrógeno que se han formado durante la combustión, convirtiéndolos en nitrógeno molecular.
- La recirculación de los gases de salida, con el propósito de reducir la cantidad de aire disponible mediante la dilución y la disminución de la temperatura de la llama de la mezcla.

1.1.3.3 DESPUÉS DE LA COMBUSTIÓN (MEDIDAS SECUNDARIAS)

Con el uso de las técnicas anteriores la reducción de los óxidos de nitrógeno no supera el 50-60 % y pueden no ser alcanzados los niveles de reducción de NO_x exigidos por la legislación, por lo que se deben instalar métodos adicionales para tratar los gases de salida.

Existen dos procesos utilizados a nivel comercial para la eliminación de los NO_x que son la reducción selectiva no catalítica (SNCR, Selective Non-Catalytic Reduction) y la reducción catalítica selectiva (SCR, Selective Catalytic Reduction).

Reducción selectiva no catalítica (SNCR)

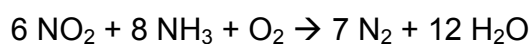
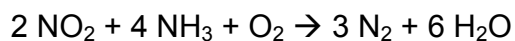
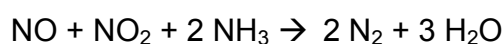
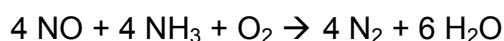
Con el proceso SNCR las emisiones de óxidos de nitrógeno pueden controlarse mediante reacciones de reducción a elevada temperatura utilizando reactivos reductores adecuados.

El rango de temperaturas en el que tienen lugar estas reacciones se llama ventana de temperatura. Esta ventana varía para los diferentes reductores, siendo el más habitual el amoníaco o la urea, que opera en un rango de temperatura entre 900 y 1100 °C.

La reacción de reducción es rápida y se consiguen reducciones del 50 al 60 % con bajas inversiones, ya que no requiere empleo de catalizador. Sin embargo, el estrecho rango de temperaturas necesario para que el proceso sea efectivo, es difícil de conseguir en plantas grandes. Además requiere el empleo de amoníaco en gran exceso que puede conducir a la formación de sales de amonio, tapones y corrosión de los elementos del precalentador de aire.

Reducción catalítica selectiva (SCR)

El proceso de reducción catalítica selectiva está basado en la reducción de los óxidos de nitrógeno con amoníaco en presencia de un exceso de oxígeno y un catalizador para transformarse en sustancias inocuas como agua y nitrógeno de acuerdo con las siguientes reacciones:

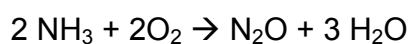
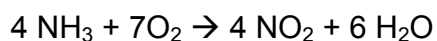


El amoníaco en forma de hidróxido amónico líquido es vaporizado, diluido con aire o inyectado directamente en la corriente de gases a tratar a través de un distribuidor.

Los catalizadores utilizados pueden ser de distinta naturaleza. A nivel industrial se utiliza una base de dióxido de titanio (TiO_2) con aditivos de óxido de vanadio y de óxidos de tungsteno, aunque también se emplean el óxido de hierro, el carbón activo y las zeolitas, estos ya en fase de experimentación (Khol & Nielsen, 1997).

Las condiciones más favorables para el proceso SCR son: una relación de entrada entre amoníaco y óxidos de nitrógeno menor que la unidad, una concentración de oxígeno entre 2-5 % y temperaturas con un rango óptimo situado entre 250 °C y

427 °C. En estas condiciones la primera reacción resulta predominante, aunque pueden tener lugar reacciones secundarias no deseadas, como la oxidación del amoníaco.



De modo que la denominación de selectiva para el proceso SCR se refiere a la capacidad del amoníaco de reaccionar selectivamente con los óxidos de nitrógeno en lugar de ser directamente oxidado por el oxígeno.

Se pueden encontrar tres configuraciones distintas dependiendo de dónde se sitúe la unidad SCR.

- Configuración de alto contenido en cenizas y polvos (*high dust*)

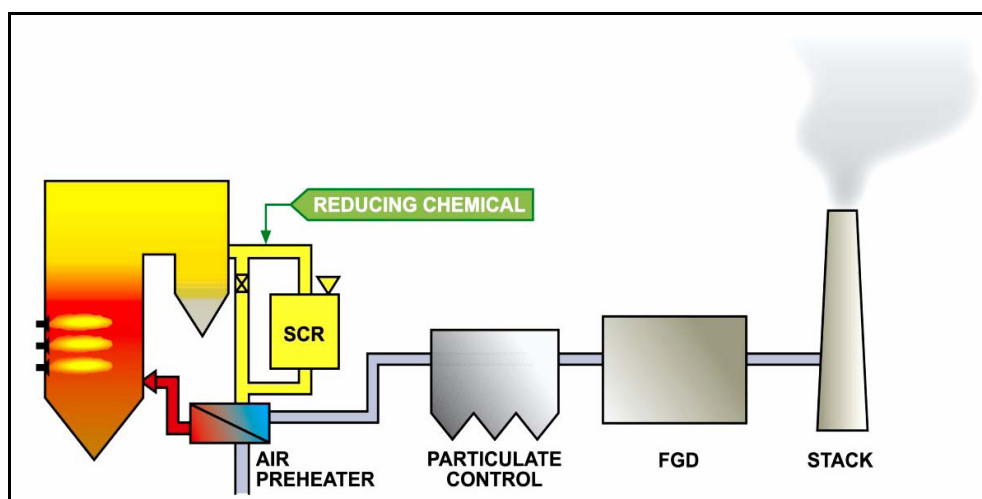


Figura 1.1. Configuración "High-Dust SCR".

Sitúa la unidad SCR entre el economizador y el precalentador de aire, y sirve prácticamente para los catalizadores diseñados para soportar una alta carga de material particulado. Los gases contienen cenizas volantes y los SO_2 de la combustión, lo que puede provocar la reacción con el NH_3 formando sulfatos que envenenan y degradan el catalizador, disminuyendo su eficacia. La ventaja de este sistema es que los gases están calientes con lo que no es necesario su recalentamiento a las temperaturas de operación del catalizador.

- Configuración de bajo contenido en cenizas y polvos (*low dust*)

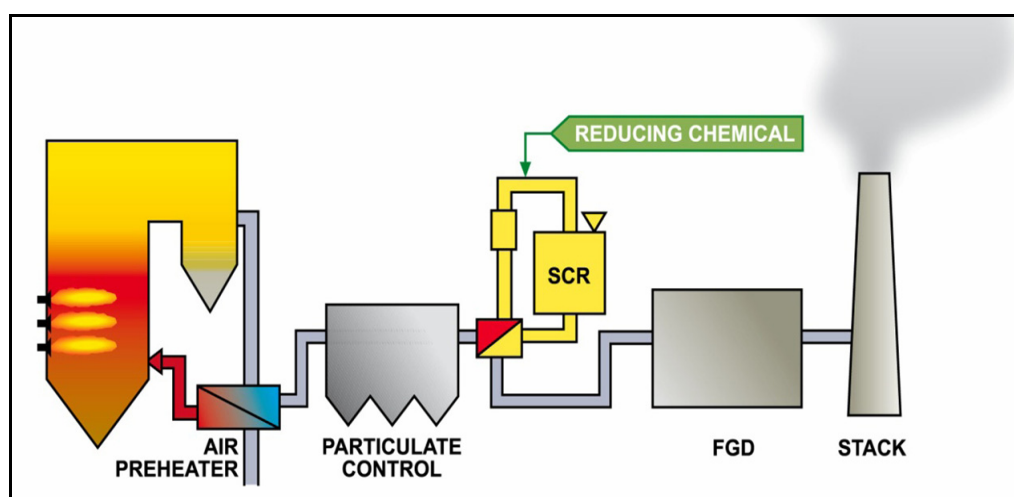


Figura 1.2. Configuración "Low-Dust SCR".

La unidad SCR está situada detrás del precipitador electrostático de gases y antes del precalentador. Las cenizas volantes han sido eliminadas en su mayoría y la temperatura de operación se encuentra entre 300-400 °C, que suele ser la óptima para los catalizadores SCR, pero los gases contienen SO_2 , con lo que se puede formar sulfato amónico, que envenena el catalizador.

- Configuración de gases de cola (*tail end*)

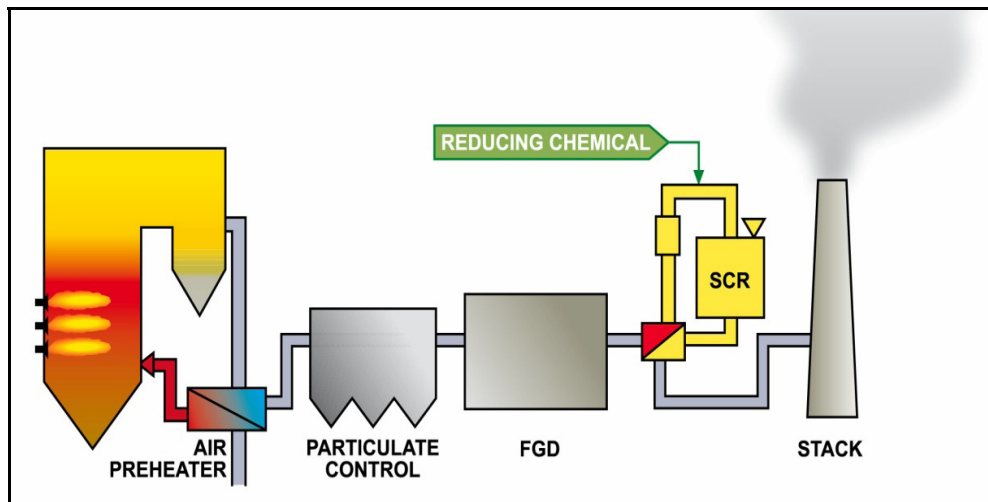


Figura 1.3. Configuración "Tail-End SCR".

Los equipos de limpieza de gases se sitúan después de la planta de desulfuración. Por lo que disminuye el riesgo de envenenamiento del catalizador aumentando su tiempo de vida y no hay efecto de cenizas volantes.

Se requiere un recalentamiento de los gases ya que la temperatura de trabajo es en torno a 400 °C para la mayoría de los catalizadores utilizados. Además permite el uso de catalizadores de menor volumen y mayor actividad catalítica.

1.2 LOS ÓXIDOS DE AZUFRE

Los primeros acuerdos respecto a limitar las emisiones de azufre en procesos de combustión de carbón, se enfocaron en vista del riesgo evidente que estas suponían en la salud.

1.2.1 FUENTES DE FORMACIÓN Y EMISIÓN DE SO_2

Los combustibles fósiles, entre los que se incluyen, carbón, petróleo, y en menor extensión el gas natural, contienen azufre inorgánico (pirita) y orgánico. El contenido de azufre de los carbones puede variar desde 0,5 % a más de 10 % en peso, aunque la mayoría entran en el rango de 0,5-3 %.

El azufre se libera cuando se quema el carbón. Durante la combustión, el azufre del carbón se oxida principalmente a SO_2 y se emite a la atmósfera junto a los otros gases producto de la combustión.

Una pequeña cantidad se emite en forma de SO_3 , generalmente en cantidades menores al 3 % del total de óxidos de azufre formados. La cantidad de azufre emitido es proporcional al contenido del carbón, aunque una pequeña proporción (generalmente inferior al 10 %) queda retenida en las cenizas.

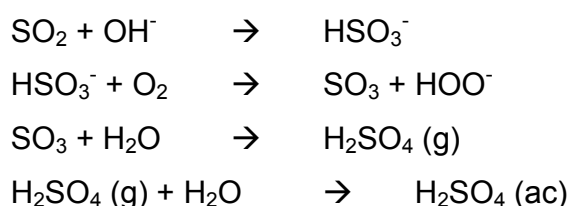
El uso de los carbones como combustibles domésticos y la localización de las plantas de combustión en áreas urbanas producían elevadas concentraciones locales de óxidos de azufre. En un primer momento se pensó limitar el uso de combustibles con un alto contenido en azufre en estas áreas, y aumentar la altura de las chimeneas en plantas de combustión para asegurar una mejor dispersión de estos gases, pero posteriormente se observó que a través de distintos mecanismos el SO_2 tenía otros efectos de tipo medioambiental, que se extendían

más allá de las zonas de emisión.

La oxidación de SO_2 a SO_3 es una reacción exotérmica, por lo que se encuentra favorecida a bajas temperaturas, sin embargo, es una reacción de cinética lenta.

La mayoría de las reacciones del SO_2 ocurren en la troposfera, cuya temperatura esta comprendida entre los + 15 y los - 50 °C, y aunque esta temperatura favorece la reacción y por tanto la cinética debería ser lenta, la reacción de oxidación ocurre de forma rápida debido a diferentes procesos:

- Oxidación fotoquímica: el SO_2 absorbe radiación originándose un estado excitado (triplete) con un alto tiempo de vida media, que reacciona en cadena hasta formar SO_3 .
- Mecanismo homogéneo en fase gas: se produce cuando el cielo esta claro o cuando hay pocas nubes en la troposfera. El proceso se inicia con la adición del radical hidroxilo a la molécula de SO_2 , sufriendo la siguiente serie de reacciones.



La disolución de ácido sulfúrico se formará en presencia de vapor de agua o neblina, formando un aerosol de gotas.

- Mecanismo heterogéneo: se produce cuando hay cantidad considerable de niebla, nubes o bruma de aire. En estos casos, la oxidación del SO_2 a H_2SO_4 ocurre en fase líquida, siendo un proceso más rápido.

La oxidación del SO_2 y su transformación en una disolución de ácido sulfúrico tiene lugar por la existencia en la atmósfera de trazas de ciertos oxidantes como H_2O_2 , O_3 y sales (cloruros, sulfatos) de Mn (II), Fe (II) y Cu (II) presentes en las gotas de agua que actúan como catalizadores.

1.2.2 PROBLEMÁTICA DE LAS EMISIONES DE SO_2

Los efectos más importantes ocasionados por el SO_2 son sobre las aguas superficiales, las plantas y los bosques, los materiales y la salud humana.

El término “Deposición ácida” engloba de forma conjunta a todos los procesos en los que el SO_2 está implicado:

- Deposición seca: es la caída de las partículas por gravedad hasta la superficie de la tierra, incluyendo suelo, agua y vegetación.
- Deposición húmeda: por la lluvia, aguanieve, nieve o granizo.
- Deposición oculta: al chocar las nubes o las gotas de agua con la vegetación u otra superficie.

Los efectos de esta deposición en los ecosistemas acuáticos provocan la disminución del pH del agua que, en zonas industriales, provoca la formación de complejos de distintos metales que son altamente tóxicos.

Los óxidos de azufre sobre las plantas y los bosques van a ser diferentes dependiendo de la concentración y del tiempo de exposición al contaminante. Si la concentración de SO_2 es elevada y el periodo de exposición es corto, las hojas se secan y adquieren un color blanquecino, muriendo posteriormente. Por el contrario si la concentración es baja y el tiempo de exposición alto, provoca que las hojas tomen un color amarillo al dañarse el proceso por el que se sintetiza la clorofila.

De entre las posibles hipótesis que tratan de explicar el declive de estos bosques se encuentra la acidificación del suelo, la cual provoca la lixiviación de cationes básicos (K, Ca, Mg, Mn) impidiendo que los nutrientes lleguen a los árboles.

La deposición ácida afecta a una gran número de materiales, ya que los procesos físicos, químicos y biológicos que ya de por sí tienen lugar pueden verse acelerados, afectando a las sustancias que contienen carbonatos, cemento, cristal y algunos metales, como el Zn, Ni y Cu, así como a los edificios y monumentos históricos contruidos con piedra caliza y mármol.

El SO₂ es un producto irritante de las vías respiratorias. Se puede detectar por el gusto (0,3 ppm) y por el olfato (0,3-1 ppm). Para concentraciones de contaminantes menores de 25 ppm la irritación se produce en la parte superior del tracto respiratorio y en los ojos, por disolución del gas en la mucosa nasal y la boca. Si el SO₂ se encuentra adsorbido sobre la superficie de pequeñas partículas o disuelto en gotas de agua penetra hasta los pulmones. Debido a esta irritación, se pueden originar bronquitis y neumonías con mayor facilidad.

1.2.3 MEDIDAS DE CONTROL DEL SO₂

El control de las emisiones de SO₂ puede realizarse en tres etapas atendiendo a medidas que se realizan antes, durante y después de la combustión.

1.2.3.1 ANTES DE LA COMBUSTIÓN

Consistiría en usar combustibles con bajo contenido en azufre y para ello es necesario llevar a cabo una limpieza del carbón. En la mayoría de los casos, el carbón se limpia por separación física de partículas con bajo contenido mineral a partir de las que si tienen un alto contenido. En esencia, es un proceso de clasificación basado en las diferencias de densidad entre el carbón orgánico y los minerales asociados, o bien a diferencias entre propiedades superficiales.

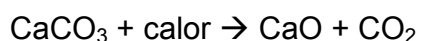
1.2.3.2 DURANTE LA COMBUSTIÓN

La mayoría de los procesos para la eliminación del SO₂ implican el contacto del gas con un material con el que se combinan estos óxidos, transformándolos en sólidos o líquidos que pueden ser eliminados con facilidad.

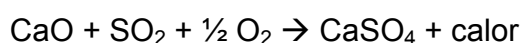
Sólo tres materiales han sido considerados para este tipo de procesos: caliza pulverizada (CaCO₃), cal hidratada (Ca(OH)₂) y dolomita (CaCO₃ * MgCO₃).

Inyección de sorbentes en calderas de carbón

Lo que sucede es la sulfatación de la superficie del sorbente, el SO₂ que alcanza la superficie debe difundirse a través de los poros del CaO. Las reacciones de eliminación del SO₂ se puede decir que transcurren en dos etapas:



y posteriormente,



La técnica implica la inyección directa del sorbente seco en la misma caldera.

Para la utilización de la técnica de inyección de sorbentes en las mejores condiciones se llevó a cabo la combustión en lecho fluidizado, donde la temperatura de combustión es menor y el tiempo de residencia de las partículas de sorbente en el lecho es mayor, facilitando las reacciones de la sulfatación de la caliza.

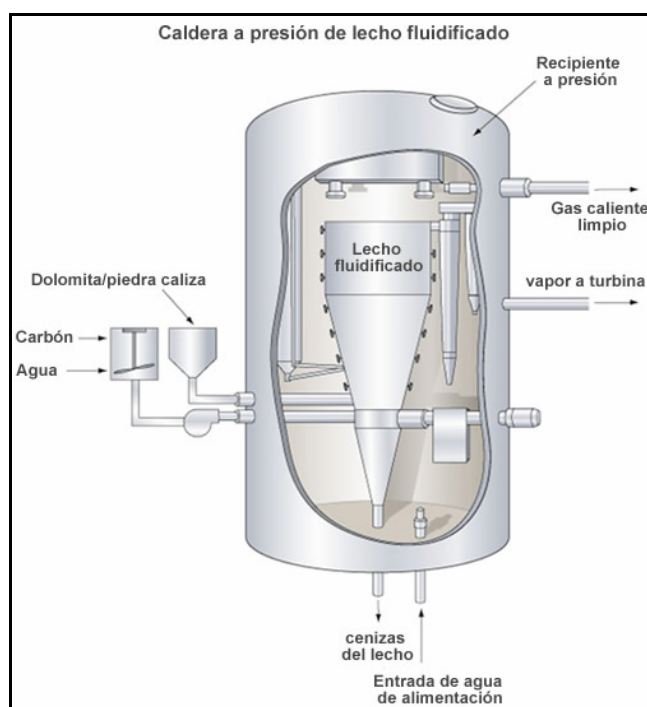


Figura 1.4 Inyección de sorbentes en lecho fluidizado.

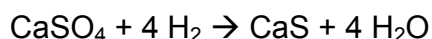
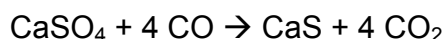
De forma general se considera que la eficacia en la eliminación del SO_2 es función de la proporción molar Ca/S , tipo de sorbente (compuestos basados en Ca/Na como hidratos y carbonatos, cuyo tamaño de poro ideal parece ser $0,2\text{-}0,3\ \mu\text{m}$), grado de humidificación, aditivos, punto de inyección y carga de la caldera.

Para la mayor utilización del sorbente utilizado en este proceso, ya que sólo sufre sulfatación parcial, se somete a un proceso de regeneración.

A temperaturas entre $1000\text{-}1100\ ^\circ\text{C}$ se regenera por reacción de descomposición:



A temperaturas inferiores (aproximadamente 800 °C) y en condiciones reductoras más fuertes se favorece la formación del sulfuro de calcio:



1.2.3.3 DESPUÉS DE LA COMBUSTIÓN

La última vía para reducir las emisiones las emisiones de SO₂ pasa por la captura antes de que sea emitido a la atmósfera mediante la utilización de sorbentes. Esta se puede llevar a cabo, como ya hemos visto, dentro de la caldera o por el uso de recipientes especiales situados entre la cámara de combustión y el punto de emisión de los gases al exterior.

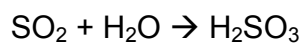
La técnica de desulfuración de los gases efluentes ha llegado a ser el camino más utilizado para el control de este tipo de emisiones. Existen distintos tipos de sistemas.

Lavadores de vía húmeda.

Los sistemas de desulfuración de gases más ampliamente utilizados son los procesos cal/caliza.

Los gases entran en el absorbedor donde el SO₂ es eliminado por contacto directo con una suspensión acuosa de caliza finamente dividida. Una vez tratados pasan a través de un eliminador de nieblas y son emitidos a la atmosfera.

El modo viene determinado por las reacciones químicas, el pH del reactivo (5-6) y los subproductos obtenidos. Para una oxidación natural las reacciones son



Si la oxidación resulta ser forzada además de estas reacciones se produciría

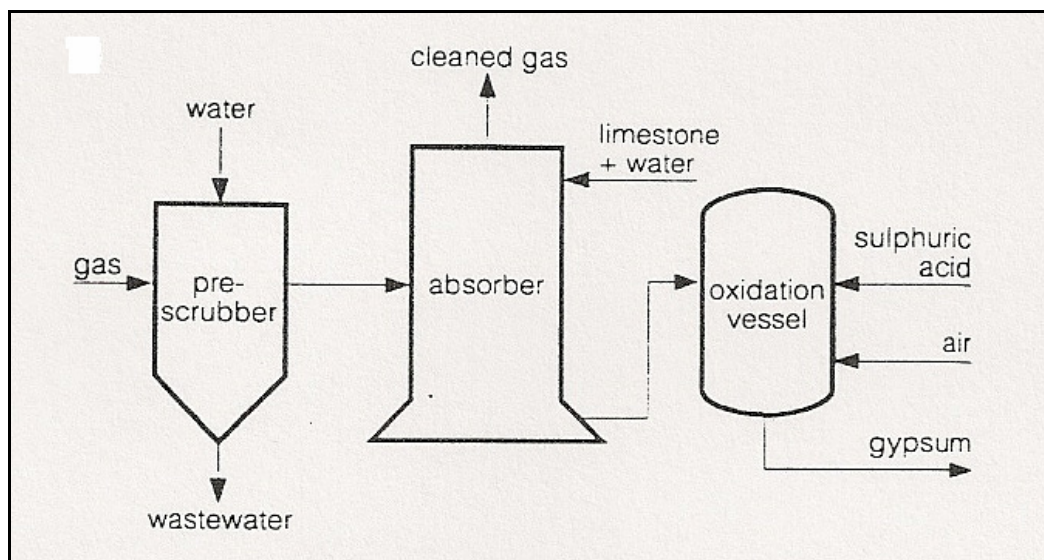
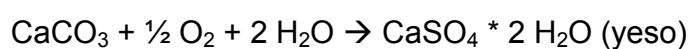


Figura 1.5 Representación típica de una sistema de lavadores de caliza en vía húmeda.

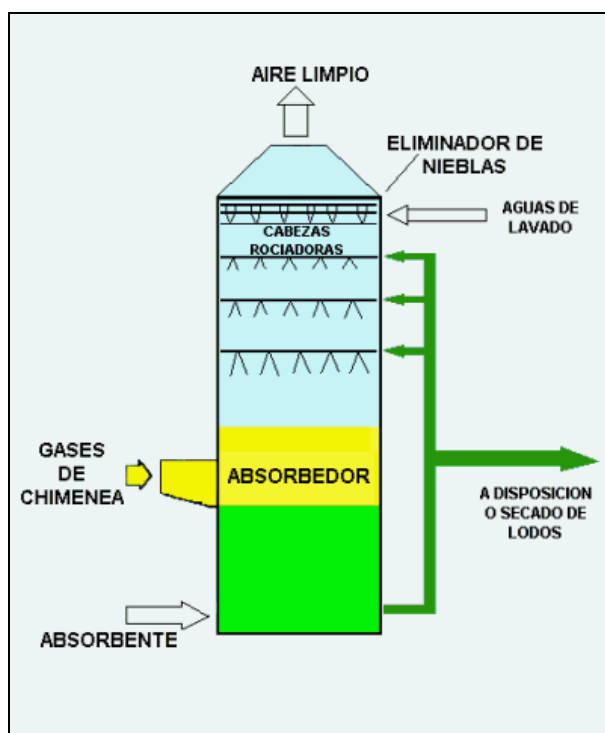
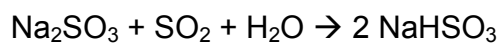


Figura 1.6 Evolución de un sistema de lavadores de caliza en vía húmeda.

Otro de los procesos es el de doble álcali, que consta de una primera etapa donde el SO_2 es absorbido por el álcali como sulfito de sodio y en una segunda donde la cal o caliza es añadida para precipitar el sulfito de calcio, a la vez que se regenera el sorbente.

La química del proceso se puede describir como



Además de los procesos mencionados existen otros que usan sorbentes basados en sodio, carbonato sódico, agua de mar, magnesio, amoníaco, etc, que se utilizaron en las primeras instalaciones de desulfuración de los gases efluentes y han sido utilizados en plantas relativamente pequeñas o en calderas industriales, debido al uso de reactivos caros y a un mercado que limita el aprovechamiento de los subproductos obtenidos.

Sistemas de atomización/secado

Se utilizan para calderas con una capacidad de media pequeña, en las que el carbón tenga un contenido medio de azufre inferior al 1,5 %. Requiere bajos costes de inversión, pero un mayor uso de sorbentes. Es especialmente útil cuando las cargas de las calderas son máximas.

Un diagrama general podría ser el que se muestra a en la Figura 1.7.

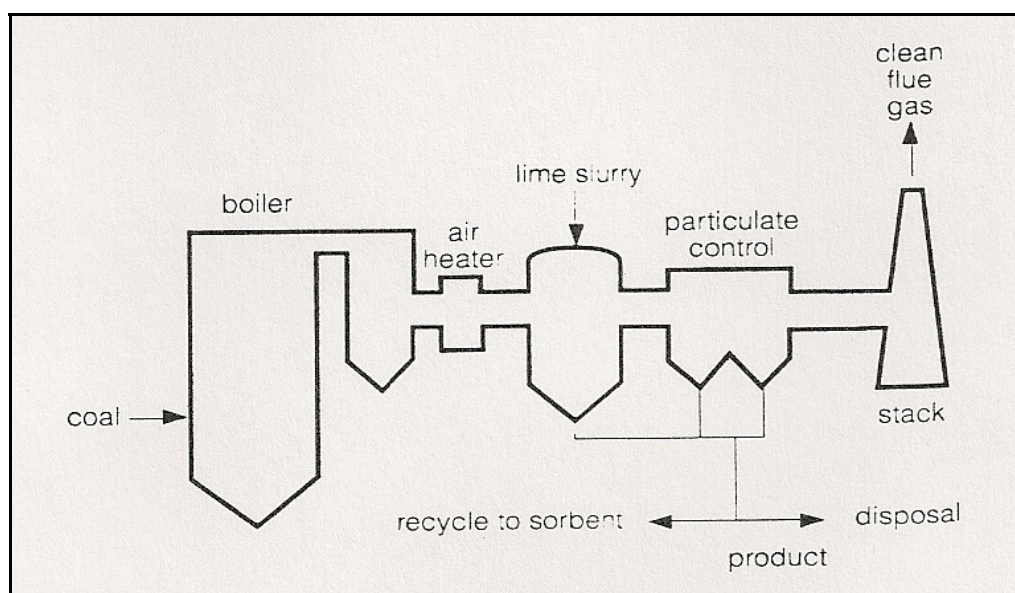
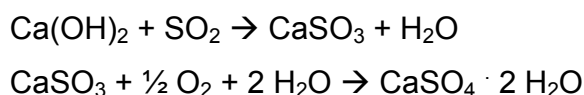


Figura 1.7 Sistemas atomización/secado.

Como absorbente del SO₂ se emplea generalmente cal con un exceso de agua, que se atomiza en forma de fina lluvia de partículas. El calor de los gases produce la evaporación del agua y por tanto el SO₂ como el resto de los gases de naturaleza ácida, SO₃ y HCl, reaccionan simultáneamente con la cal hidratada para formar sulfito/sulfato de calcio y cloruro de calcio.

Las reacciones químicas asociadas al proceso se reducen a una sencilla reacción ácido-base entre el SO₂ y la cal hidratada.



La reacción se ve fuertemente influida por factores como la temperatura de los gases a tratar (al aumentar la eficacia en la eliminación de SO₂ aumenta), contenido de humedad, concentración de SO₂ en los gases y la proporción Ca/S (se acentúa el efecto si esta proporción aumenta), etc.

Otro factor a tener en cuenta es la presencia de cloruros, vengan del propio carbón o de los aditivos, ya que retardan la eliminación del agua produciendo niveles de humedad residual mayores en el material recolectado en los precipitadores.

Inyección de sorbentes

Considerada como una extensión de la técnica de inyección de sorbentes en calderas, se caracteriza por su simplicidad y por reducciones moderadas de SO₂ con costes de inversión bajos frente a otros métodos.

La inyección se puede realizar en los conductos, en forma de cal hidratada seca que requiere humidificación, de sodio en seco que no requiere humidificación o la inyección de una solución acuosa o de lavado en los conductos; y de forma

híbrida, en la que los sorbentes se inyectan tanto en el horno como en los conductos, aumentando la capacidad de limpieza

Procesos regenerables

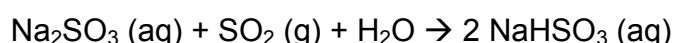
En los procesos de este tipo el absorbente es regenerado química o térmicamente y reutilizado, produciendo una corriente de SO₂ concentrado con la que se obtiene subproductos como azufre elemental o ácido sulfúrico.

Generalmente son procesos que no precisan de la eliminación de desechos y producen aguas residuales en cantidades mínimas.

- **Proceso Wellman-Lord**

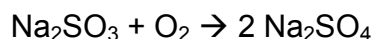
Es el proceso regenerable más utilizado. Se emplea sobre todo en centrales térmicas.

El proceso está basado en el equilibrio sulfito/bisulfito de sodio, desarrollado por Curtis y Isles (1990). Los gases pasan primero por un prelavador donde se saturan y enfrían a la vez que se eliminan los haluros y parte de la materia particulada. La reacción que tiene lugar en el absorbedor es:

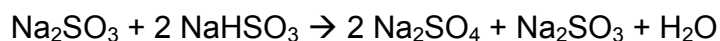


En la etapa de regeneración la reacción que se da es la inversa obteniendo así el sulfito sódico que posteriormente cristaliza y se redisuelve para utilizarlo como alimentación.

Durante el proceso se producen reacciones laterales, una en la etapa de absorción donde el contenido de oxígeno de los gases a tratar hace que el bisulfito se oxide:



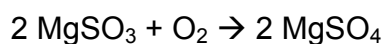
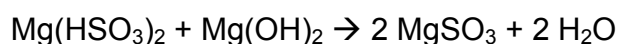
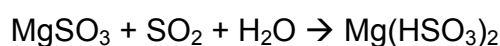
y otra en la etapa de regeneración:



Para evitarlo, la concentración de la sal se minimiza por purga, se añade sosa para reponer parte del sodio consumido y EDTA para inhibir la reacción de oxidación.

- Oxido de magnesio

Es un proceso por vía húmeda que utiliza una solución de hidróxido de magnesio como absorbente.



Los productos de la reacción se secan y se calcinan en presencia de carbón para regenerar el óxido que se devuelve al sistema de absorción.



- Existen otros procesos como los sorbentes basados en aminas, el proceso SOXAL basado en el empleo de una solución de sodio a pH elevado y en la regeneración eléctricamente usando membranas y el ISPRA MARK 13A donde el SO_2 de los gases se pulveriza en la solución acuosa de bromuro y se oxida a ácido sulfúrico por el Br que se reduce a HBr.

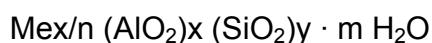
1.3 LAS ZEOLITAS

El descubrimiento de las zeolitas data de 1756, cuando el geólogo Cronsted descubrió un mineral, entre otros, al que denominó estilbita, que al ser calentado, “fundía” y hervía al mismo tiempo, por lo que a este grupo de minerales se les denominó “zeolitas” (del griego “zeo” hervir y “lithos” piedra).

1.3.1 ¿QUÉ ES UNA ZEOLITA?

Las zeolitas son unos silicatos cristalinos, estructuralmente definidos como tectosilicatos y químicamente como aluminosilicatos hidratados de uno o más metales alcalinos, como el sodio o el potasio, o alcalinotérreos, como el calcio o el bario, siendo menos comunes el estroncio y el magnesio.

Presentan la siguiente fórmula general:



donde x, m y n son números enteros correspondientes a la celdilla unidad y Me es un catión metálico de valencia n.

La estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros SiO_4 y AlO_4 , con los átomos de silicio o aluminio en el centro (átomos T), y los oxígenos (O) en los vértices.

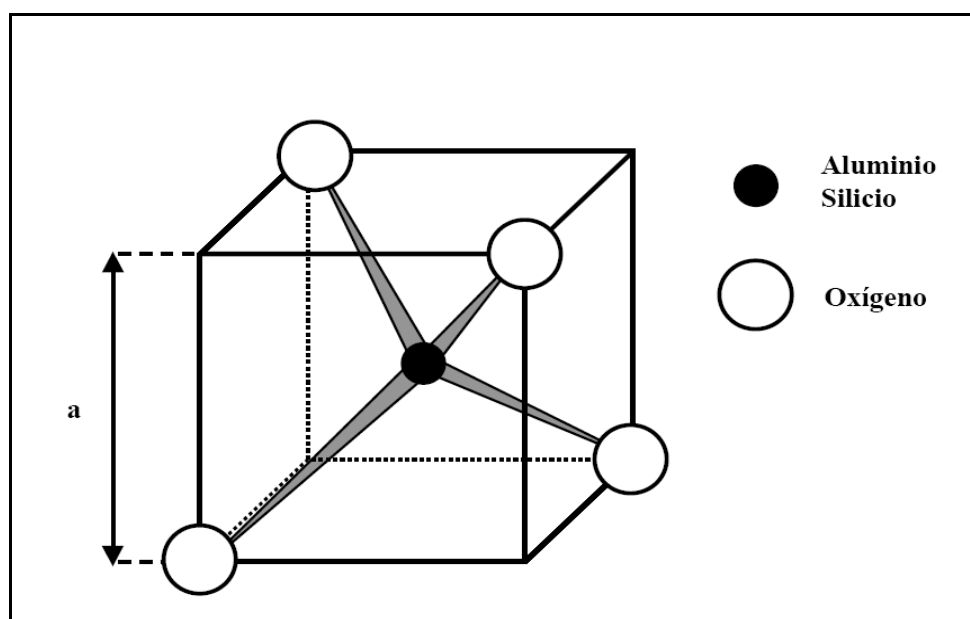


Figura 1.8 Unidad estructural primaria.

Estos tetraedros (unidad fundamental) se enlazan por sus átomos de oxígeno originando estructuras poliédricas (poliedros simples) que constituyen las estructuras secundarias (ES). Finalmente, estos poliedros se unen formando las estructuras terciarias (ET) más o menos complejas. Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación silicio/aluminio originan los distintos tipos de zeolitas (Figura 1.9). En este proceso, se van formando cavidades o canales de distinto tamaño, donde se alojan cationes y moléculas de agua, que están conectados entre sí por medio de aberturas o poros de dimensiones constantes. Cada átomo de aluminio que sustituye isomórficamente a uno de silicio proporciona una carga negativa, la cual se neutraliza con las cargas positivas que aportan los cationes.

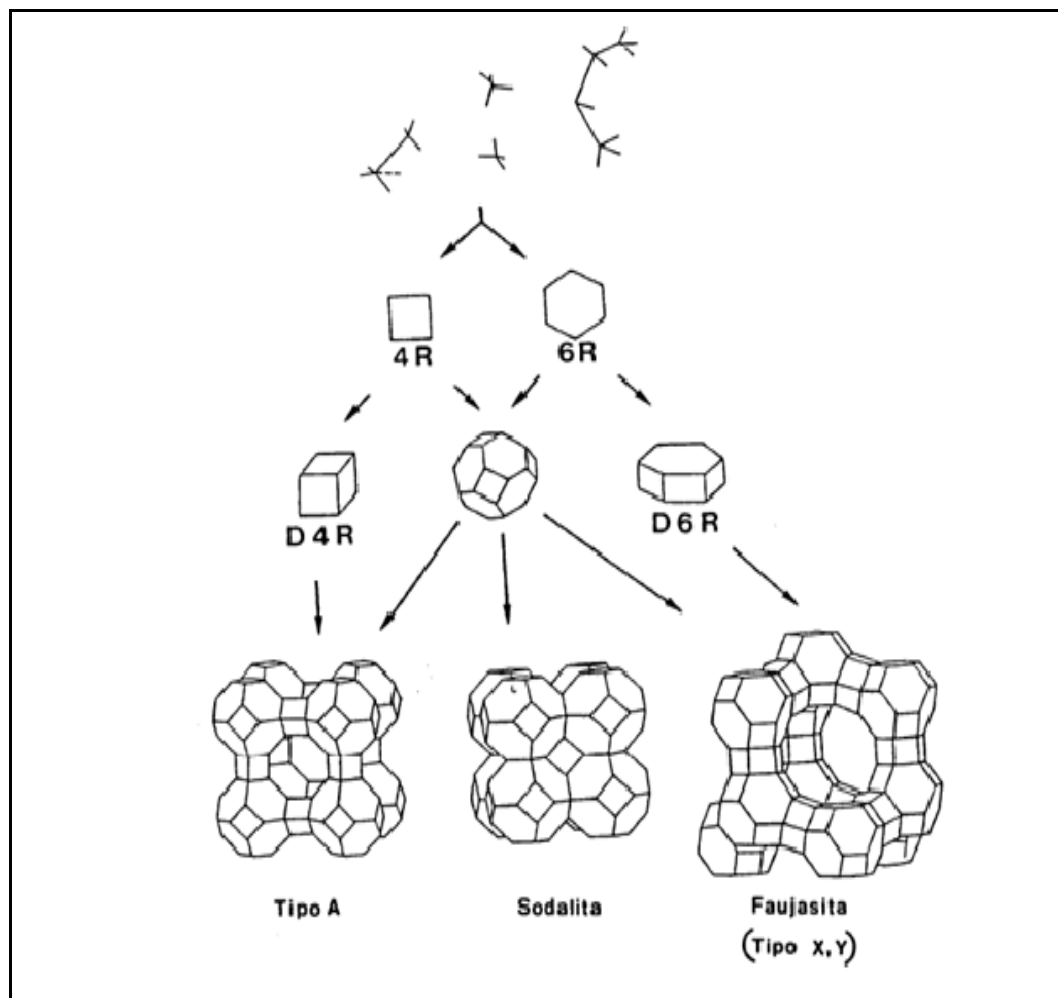


Figura 1.9 Ejemplo del proceso de formación de una zeolita.

1.3.2 CLASIFICACIÓN DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas se pueden clasificar en nueve grupos, basados fundamentalmente, en las existentes en la naturaleza:

		Volumen de poro *
<i>Grupo de las analcimas</i>		
Analcimas	$\text{Na}_{16} (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.18
Wairakita	$\text{Ca}_8 (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.18
Leucita	$\text{K}_{16} (\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96})$	0
<i>Grupo de las natrolitas</i>		
Natrolita	$\text{Na}_{16} (\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.21
Edingtonita	$\text{Ba}_2 (\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20}) 6\text{H}_2\text{O}$	0.35
Thomsonita	$\text{Na}_4\text{Ca}_8 (\text{Al}_{20}\text{Si}_{20}\text{O}_{80}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.32
<i>Grupo de las filipsitas</i>		
Filipsita	$(\text{K},\text{Na})_5 (\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}) 10\text{H}_2\text{O}$	0.30
Garronita	$\text{NaCa}_{2.5} (\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}) 14\text{H}_2\text{O}$	0.41
Gismondina	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_8\text{O}_{32}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.47
<i>Grupo de las heulanditas</i>		
Heulandita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.35
Clinoptilolita	$\text{Na}_6 (\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.34
Estilbita	$\text{Na}_2\text{Ca}_4 (\text{Al}_{10}\text{Si}_{26}\text{O}_{72}) 32\text{H}_2\text{O}$	0.38
<i>Grupo de las mordenitas</i>		
Mordenita	$\text{Na}_8 (\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) 24\text{H}_2\text{O}$	0.26
Ferrierita	$\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_2 (\text{Al}_{5.5}\text{Si}_{30.5}\text{O}_{72}) 18\text{H}_2\text{O}$	0.24
Epistilbita	$\text{Ca}_5 (\text{Al}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{48}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.34
<i>Grupo de las chabasitas</i>		
Chabasita	$\text{Ca}_2 (\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}) 13\text{H}_2\text{O}$	0.48
Erionita	$(\text{Ca},\text{Mg},\text{Na},\text{K})_{4.5} (\text{Al},\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) 27\text{H}_2\text{O}$	0.36
Zeolita L	$\text{K}_6\text{Na}_5 (\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) 21\text{H}_2\text{O}$	0.28
<i>Grupo de las faujasitas</i>		
Faujasitas (X, Y)	$\text{Na}_{12}\text{Ca}_{12}\text{Mg}_{11} (\text{Al}_{59}\text{Si}_{135}\text{O}_{384}) 26\text{H}_2\text{O}$	0.53
Zeolita A	$\text{Na}_{12} (\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) 27\text{H}_2\text{O}$	0.47
Zeolita ZK-5	$\text{Na}_{30} (\text{Al}_{30}\text{Si}_{66}\text{O}_{192}) 98\text{H}_2\text{O}$	0.45
<i>Grupo de las laumontitas</i>		
Laumontita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.35
Yugawaralita	$\text{Ca}_4 (\text{Al}_8\text{Si}_{20}\text{O}_{56}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.30
<i>Grupo de las pentasil</i>		
Zeolita ZSM-5 } Zeolita ZSM-11 }	$\text{Na}_n (\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}) 16\text{H}_2\text{O}$	0.32

* cm^3 de agua/ cm^3 de cristal.

Tabla 1.1 Clasificación de las zeolitas.

1.3.3 LAS ZEOLITAS COMO CATALIZADORES SCR

En el campo de la catálisis, las zeolitas han sido unas de las más interesantes familias de materiales desarrolladas con gran impacto en la industria química y petroquímica.

Adicionalmente, el descubrimiento de la SCR de NO_x con hidrocarburos en exceso de oxígeno involucró el uso de zeolitas (Iwamoto, 1994), siendo la zeolita ZSM-5 intercambiada con cobre (Cu-ZSM-5), el material más estudiado.

No obstante, la actividad, selectividad y estabilidad térmica todavía no son aceptables para uso comercial. La reducción catalítica selectiva de NO_x con hidrocarburos sobre catalizadores zeolíticos podría encontrar aplicación en sistemas de combustión donde las condiciones son menos severas. Por ejemplo, en el tratamiento de fuentes estacionarias, donde el contenido de vapor de agua es relativamente bajo, y en el tratamiento de las emisiones de motores diesel, donde las temperaturas son más bajas que en motores de gasolina.

Es de resaltar que Cu-ZSM-5 es más reactiva con hidrocarburos de dos o más carbonos siendo poco activa con metano, el principal componente del gas natural. Li y Armor (Li & Armor, 1997) fueron los primeros en indicar que la zeolita Na-ZSM-5 intercambiada con cobalto (Co/Na-ZSM-5) es muy activa para la SCR de NO_x con metano. Posteriormente, se han estudiado varios catalizadores activos para esta reacción. Se encuentra también bibliografía sobre la SCR de NO_x con metano en exceso de oxígeno con catalizadores zeolíticos. Esta reacción sería aplicable en vehículos que operan con gas natural y exceso de aire, así como en centrales generadoras de energía eléctrica, calderas industriales y otros procesos de combustión.

A modo de resumen, las zeolitas que han sido estudiadas para la SCR de NO_x, y que han dado resultados satisfactorios son:

- ZSM-5, Mordenita y Ferrierita, intercambiadas con los siguientes cationes: Cu, Fe, H, Ce, In, Ga, Pt, Pd, Co, Pt-Co, Pt-In, Pd-Co, Ir-In.
- Metasilicatos: Fe-Silicalita.
- Silicoaluminofosfato: Cu-SAPO, H-SAPO.

1.3.4 LAS ZEOLITAS PARA RETENCIÓN DEL SO₂

La adsorción del SO₂ ha sido estudiada como una técnica alternativa para reducir las especies contaminantes de los gases de combustión.

Los primeros estudios realizados en los años 1970 se centraron en las medidas de difusión de SO₂ y otros gases que normalmente constituyen una mezcla de gases de combustión utilizando principalmente las zeolitas tipo mordenita debido a su estabilidad en condiciones de acidez.

Una década después las zeolitas tipo pentasil se convirtieron en objeto de investigaciones intensivas, principalmente debido a sus propiedades hidrofóbicas, ya que uno de los principales problemas es que la retención se ve reducida significativamente en presencia de agua. Por este hecho los estudios más recientes de adsorción de SO₂ usando las zeolitas hidrofóbicas tipo mordenita y pentasil demostraron ser un proceso potencial para el tratamiento el gas de combustión.

Por otro lado, los trabajos dedicados al estudio de la localización de ciertas moléculas adsorbidas en las zeolitas X, Y y ZSM-5, han servido para conocer las preferencias de las especies por los sitios de la zeolita, pudiéndose aplicar para el estudio de la adsorción de SO₂ en zeolitas tipo Y. También ha sido importante el

estudio de los procesos de catálisis en las zeolitas, debido a la importancia que los cationes juegan en la adsorción de SO_2 en zeolitas tipo Y.

1.3.5 MÉTODOS DE SÍNTESIS DE ZEOLITAS

Los primeros métodos de obtención de zeolitas, desarrollados a principios del siglo XVIII, se limitaban a imitar las condiciones de su formación en la naturaleza, utilizando elevadas presiones y temperaturas superiores a 200 °C.

El descubrimiento de depósitos sedimentarios de zeolitas naturales que se habían formado a temperaturas relativamente bajas, llevó a Milton y colaboradores a desarrollar un programa de síntesis de zeolitas a baja temperatura, cristalizando geles aluminosilícicos en un medio acuoso fuertemente básico. Este proceso culminó en el año 1959 con la síntesis de las zeolitas A y X de sodio (Milton, 1959).

La síntesis hidrotermal ha permitido la obtención de más de un centenar de tipos de zeolitas diferentes, unos similares a los existentes en la naturaleza y otros totalmente nuevos.

En estas síntesis hidrotermales, el gel se suele mantener cierto tiempo por debajo de la temperatura de cristalización, en lo que se llama período de envejecimiento. Durante esta etapa tiene lugar la disolución o despolimerización de la sílice, la cual se produce por las condiciones alcalinas utilizadas en la síntesis, consiguiéndose un aumento de la concentración de sílice en la disolución. Después de la despolimerización de la sílice, los aniones silicatos que se forman condensan, dando lugar a especies oligoméricas en disolución.

En estas disoluciones alcalinas, los silicatos oligoméricos aniónicos reaccionan con el aluminio, que se encuentra como $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, produciendo la estructura del aluminosilicato. Barrer (Barrer, 1982) propuso que la condensación y la

polimerización de estas unidades oligoméricas son esenciales para la nucleación y crecimiento de las zeolitas. El posterior crecimiento de los cristales tiene lugar a partir de los núcleos formados por unión de los precursores, obteniéndose cristales de mayor tamaño.

Las condiciones que han de satisfacerse para la síntesis hidrotermal de zeolitas (Dwyer & Dyer, 1984) pueden resumirse en:

- Materias primas muy reactivas, en forma de geles o sólidos amorfos.
- Elevados valores de pH, mediante la incorporación de un hidróxido alcalino y/o una base orgánica.
- Bajas temperaturas ($T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) y presión atmosférica o altas temperaturas ($T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) y presión autógena.
- Alto grado de sobresaturación de los reaccionantes que conduzca a la formación de un elevado número de núcleos cristalinos.

A lo largo de estos años, la investigación en el campo de la síntesis se ha caracterizado por la búsqueda de zeolitas cada vez más estables y selectivas con miras a sus aplicaciones industriales.

En los últimos años, se han desarrollado nuevos métodos para síntesis de materiales con la misma o similar estructura cristalina que las zeolitas ya conocidas, y en las que el aluminio y/o el silicio está total o parcialmente sustituidos por otros elementos: cobre, hierro, titanio, germanio, galio, vanadio, etc.

1.3.6 ZEOLITA OBJETO DE ESTUDIO: FAUJASITA TIPO Y

La zeolita que resulta más interesante como soporte catalítico para la reducción de NO_x y SO_2 , es la Faujasita tipo Y.

Las zeolitas del grupo de las Faujasitas son de baja y media relación silicio/aluminio (1-5) y de tamaño de poro grande (6-8 Å). La zeolita Y presenta una composición química teórica $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{14}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$. (Breck, 1974)

Dentro de las zeolitas del tipo Faujasita existen dos estructuras distintas, la forma cúbica (FAU) y la forma hexagonal (EMT, representada por la zeolita EMC-2=**Elf Mulhouse Chimie two**). Ambas estructuras (FAU y EMT) se pueden formar a partir de unidades primarias con forma de octaedros truncados, llamados unidades sodalita o cubo-octaedros, los cuales se unen siempre tetraédricamente a través de prismas hexagonales (Figura 1.10).

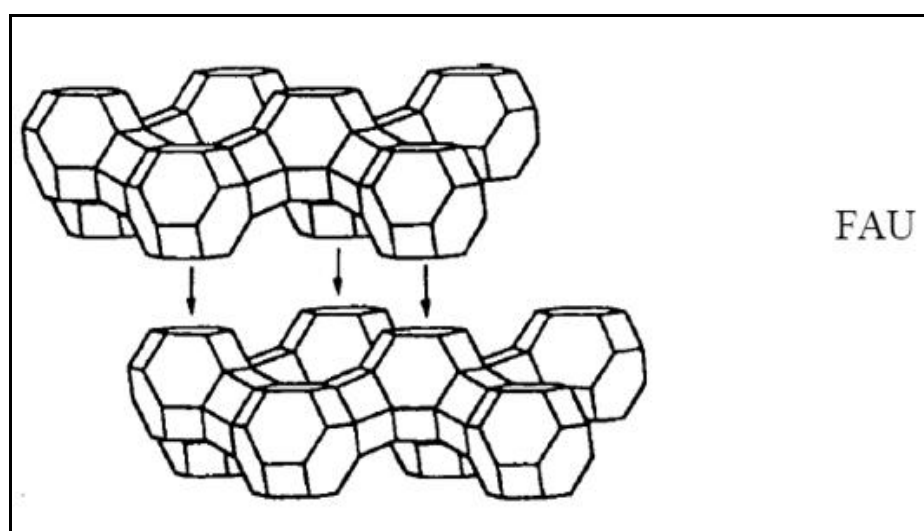


Figura 1.10 Empaquetamiento de las unidades sodalita para la formación de la estructura FAU.
(Martín, 2001)

Estas unidades de sodalita forman las denominadas cavidades β accesibles a través de aberturas de 2-2.5 Å de diámetro, formadas por los átomos de oxígeno de las caras hexagonales no compartidas.

El conjunto de las unidades de sodalita da lugar a la estructura Faujasita, sin embargo si el apilamiento de las unidades sodalita se realiza con un determinado grado de rotación, la secuencia de empaquetamiento da lugar a la formación de la estructura EMT.

La unión de estos planos da lugar a la extraordinaria estructura tridimensional de este tipo de zeolitas con amplias secciones de canales (Figura 1.11).

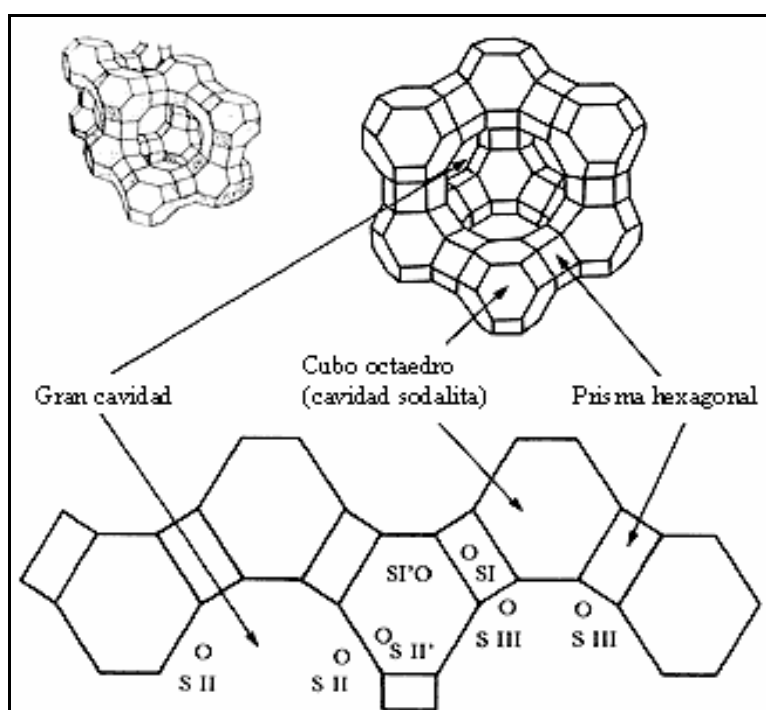


Figura 1.11 Estructura FAU.

Posiciones de intercambio de la zeolita Faujasita Y

La zeolita Faujasita Y presenta varios tipos de cavidades (gran cavidad, cavidad sodalita y prisma hexagonal) en las cuales se localizan los iones sodio de compensación de cargas.

La distribución de los cationes en una zeolita Faujasita es la siguiente (Bauvais, Boutin, & Fuchs, 2004):

- Los sitios I se localizan dentro de los prismas hexagonales.
- Los sitios I' se localizan dentro de las cajas sodalita, en frente de los sitios I, sobre el mismo eje vertical.
- Los sitios II están en frente de la estructura de seis anillos, dentro de las supercavidades.
- Los sitios III se localizan también dentro de las supercavidades, próximos a la estructura de cuatro anillos de las cavidades sodalita.

La ocupación de los sitios es función de la relación Si/Al: los sitios I' y II se incrementan al disminuir el ratio Si/Al de la Faujasita. Este hecho se fundamenta en la elevada repulsión electrostática que experimenta el Na^+ al verse incrementado el número de cationes en la zeolita, resultado de distancias más cortas entre los cationes sodio y átomos coordinados de oxígeno de las ventanas con seis anillos.

Los sitios I tienen una multiplicidad de 16 por celda unitaria, los sitios I' y II tienen una multiplicidad de 32, y los sitios III tienen una multiplicidad de 48 por celda unitaria (Bauvais, Boutin, & Fuchs, 2004). Se cree que los sitios III tienen una mayor energía potencial que los sitios I, I' y II. En caso de baja ocupación ($\text{Si/Al} > 2$), los cationes tienen preferencia por ocupar los sitios I, I' y II solamente. (Vitale G., Mellot, Bull, & Cheetham, 1997)

En la Figura 1.12 además de la representación convencional de la zeolita, se ha incluido las posiciones conocidas como sitios.

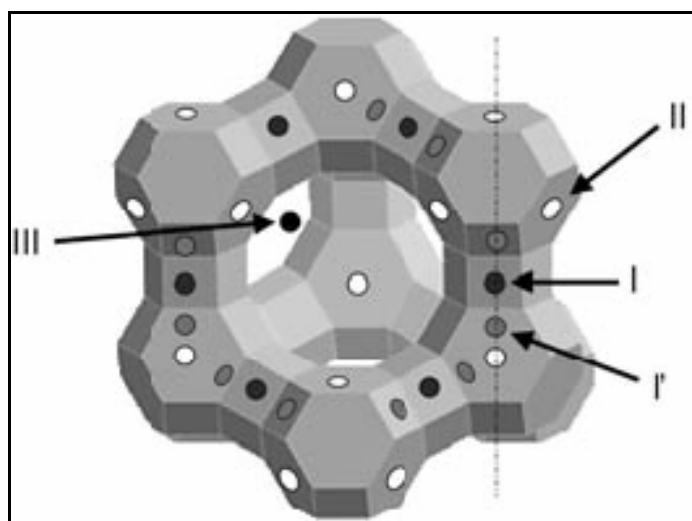


Figura 1.12 Localización de los sitios I, I', II y III en la red de una Faujasita.
(Bauvais, Boutin, & Fuchs, 2004)

1.3.7 PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de su estructura y de sus propiedades físico-químicas. Muchas de estas propiedades resultan tan ventajosas que han motivado la sustitución de otros productos convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales.

De estas propiedades, podemos distinguir como más importantes la porosidad, la adsorción, el intercambio iónico y la actividad catalítica.

Porosidad

Las zeolitas están formadas por canales y cavidades regulares y uniformes de dimensiones moleculares (3 a 13 Å) que son medidas similares a los diámetros cinéticos de una gran cantidad de moléculas. Este tipo de estructura microporosa hace que las zeolitas presenten una superficie interna extremadamente grande en

relación a su superficie externa. La IUPAC (The International Union of Pure and Applied Chemistry) reconoce tres tipos de poros atendiendo a su tamaño (Chen, Chen, & Li, 2006).

Si son mayores de 50 nm se conocen como macroporos, si su diámetro está comprendido entre 2 y 50 nm se trata de mesoporos y si son menores de 2 nm, como es el caso de los poros de las zeolitas, son microporos. Cuando la distancia entre dos superficies es suficientemente corta, los potenciales de adsorción se suman, de forma que una molécula situada en el interior del poro se ve atraída por toda la superficie del poro aumentando la fuerza con la que se ve atraída.

En el caso de que el poro sea suficientemente ancho las moléculas se irán adsorbiendo formando una monocapa a una distancia determinada de la superficie (distancia de adsorción), y a medida que aumenta la cantidad adsorbida el adsorbato se ordena en capas sucesivas (llenado en multicapas).

Adsorción

Es característica común de las zeolitas que al ser calentadas a vacío o en corriente de gas (N_2 , He, aire) pierdan el agua de hidratación que alojan en sus cavidades, sin que se modifique su estructura. En este estado de deshidratación, y dada la gran superficie interna creada ($300 - 800 \text{ m}^2/\text{g}$), las zeolitas presentan una gran capacidad para la adsorción selectiva de cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades.

Las zeolitas sintéticas poseen características especiales que las diferencian de otros materiales adsorbentes usuales (carbón activo, gel de sílice, alúmina...) entre las que destacan:

- Distribución de poro uniforme, que les imprime carácter de tamiz molecular para separar moléculas de distintos tamaño.

- Adsorben preferentemente sustancias polares o apolares a bajos o altos valores de la relación silicio/aluminio, respectivamente.
- Mayor afinidad, por lo que les permite separar compuestos no sólo en razón de su tamaño, sino, a igualdad de éste, por diferencias de configuración.
- Mayor capacidad de adsorción que los otros adsorbentes, consiguiéndose mejores rendimientos incluso en condiciones desfavorables (elevadas temperaturas y bajas concentraciones de adsorbato).

Como consecuencia de estas propiedades las zeolitas se aplican con buenos resultados en el secado de gases y líquidos y en la separación y purificación de mezclas tanto líquidas como gaseosas.

Intercambio iónico

La capacidad de las zeolitas para intercambiar sus cationes hace de estas un medio excelente para estudiar los fenómenos de intercambio iónico, pero su importancia radica en que pueden modificar sus propiedades de adsorción (variando el tamaño de poro o la fuerza de interacción con los adsorbatos) y sus propiedades catalíticas.

La mayor o menor capacidad de intercambio de una zeolita depende fundamentalmente de la mayor o menor proporción de aluminio en su estructura, mostrando cada tipo de zeolita una selectividad diferente hacia determinados cationes.

La capacidad de intercambio va a depender de:

- Naturaleza, tamaño (tanto anhidro como hidratado) y carga del catión.
- Temperatura a la cual se realiza el intercambio.

- Concentración de las especies catiónicas en disolución.
- Especies aniónicas asociadas con las catiónicas en disolución.
- Naturaleza del disolvente (acuoso u orgánico).
- Características estructurales de cada zeolita en particular.

La posibilidad de las zeolitas de actuar como tamiz iónico ha encontrado sus aplicaciones en operaciones de separación de cationes por intercambio iónico, sustituyendo a los intercambiadores convencionales de tipo orgánico y resinas cambiadoras. Sin embargo, aunque tienen la ventaja de poseer mayor capacidad de intercambio, presentan el inconveniente de ser inestables en medios fuertemente ácidos o básicos. Por ello, se aplican principalmente en procesos tales como la desalinización del agua, formulación de detergentes, eliminación de residuos radiactivos, preparación de abonos de acción retardada, etc.

Actividad catalítica

Las zeolitas son los catalizadores más utilizados a nivel mundial, por esa razón son, probablemente, el grupo de catalizadores heterogéneos que ha sido mejor caracterizado. Han recibido una atención especial debido a sus propiedades (estructura microporosa, composición química muy variada y facilidad de intercambio de los cationes compensadores de carga) lo que hace de ellas un grupo de materiales muy extensamente usados en procesos catalíticos de la industria petroquímica como la conversión de hidrocarburos (alquilación, craqueo, hidrocraqueo, isomerización, hidrodeshidrogenación, reformado selectivo, deshidratación, conversión de metanol a gasolina), reacciones inorgánicas de oxidación de H_2S , oxidación de monóxido de carbono (CO), disociación de agua y en reacciones de química orgánica para la obtención de intermedios y productos de elevado poder añadido (Química Fina).

Los factores que influyen en la actividad catalítica de las zeolitas son:

- La estructura de la zeolita, determinada por la forma y tamaño de sus poros.
- El tipo, tamaño y carga del catión de la red.
- La localización de los cationes en la zeolita y el grado de intercambio.
- La relación silicio/aluminio, que confiere determinada acidez a la superficie y que puede afectar a la actividad y selectividad.
- La cantidad de protones donadores presentes en la estructura.
- La presencia de elementos metálicos activados en estado de dispersión.

Una ventaja que presentan las zeolitas, en su uso como catalizadores heterogéneos, es que, al generar centros activos en los tamices moleculares, además de la selectividad debida a la fuerza de los centros existe una selectividad de forma. Esta consiste en que el tamaño y la forma de los reactivos, los intermedios de reacción y los productos debe coincidir con la estructura de la zeolita.

La actividad catalítica es la propiedad más sobresaliente de las zeolitas en la actualidad, sobre todo si se tiene en cuenta que éstas representan más del 95 % de los catalizadores utilizados en la industria petroquímica.

1.4 LAS CENIZAS VOLANTES

Las cenizas volantes (CV) son un subproducto de las centrales térmicas que queman carbón.

Es de interés especial para este trabajo el aprovechamiento de las cenizas volantes como fuente de silicio.

La similitud entre la composición de las CV y algunos materiales volcánicos, precursores de las zeolitas naturales, fue la razón para que a principios de los 80 empezaran a experimentar en la síntesis de zeolitas a partir de estos residuos.

1.4.1 CARACTERÍSTICAS DE LAS CENIZAS VOLANTES

La composición de las cenizas depende de varias variables, tales como: tipo de carbón utilizado, tratamientos recibidos, manipulación y tecnología de la combustión, así como la composición de la materia mineral del carbón.

Los componentes mayoritarios de las cenizas son: sílice (SiO_2), alúmina (Al_2O_3), óxidos de hierro (Fe_2O_3), y de calcio (CaO). En menor proporción se encuentran los óxidos de magnesio (MgO), sulfatos (SO_4^{2-}), carbono (C) y álcalis (Na_2O y K_2O). Gran parte de estos óxidos componen fases cristalinas como mullita y cuarzo que pueden ser identificadas mediante difracción de rayos X, y otra fase amorfa que se denomina vidrio. Las cenizas también pueden presentar muchos elementos trazas tales como bario, cromo, selenio, etc.

Las cenizas volantes presentan un aspecto pulverulento, suave al tacto, con coloración más o menos grisácea, en función del contenido en inquemados, que proporcionan una tonalidad más oscura y hierro, que le da una coloración parda.

Mediante examen microscópico se aprecian unas esferas compactas de tamaño variable y otras huecas, llamadas cenoesferas. Las cenosferas son ligeras, inertes, compuestas principalmente por sílice y alúmina. Al lado de éstas suelen encontrarse fragmentos vítreos y trozos esponjosos irregulares. Las cenosferas pueden presentar en su interior otras esferas más pequeñas, las pleuroesferas.

En la tabla 1.2 se muestran las principales propiedades físicas de las cenizas volantes.

Propiedad física	Rango de valores
Aspecto externo	Polvo fino, grisáceo
Tamaño de partícula	1-200 μm Ø
Superficie específica	0,2-25 m^2/g
Densidad	0,5-0,8 g/cm^3
Peso específico	1,9-2,8
Fusión	950-1550 $^{\circ}\text{C}$
Absorción de líquido	20-30 % de agua

Tabla 1.2 Propiedades físicas de las cenizas volantes.

1.4.2 DATOS DE PRODUCCIÓN MUNDIAL DE CENIZAS VOLANTES

Según datos de ECOBA (European Coal Combustion Products Association), en 2005 se produjeron en la Europa de los 15 aproximadamente 65 millones de toneladas de subproductos de combustión del carbón (ECOBA, 2005).

La suma de las cenizas volantes, las cenizas de fondo y la escorias es cercana al 80 % del total, y el resto son residuos de la desulfuración de los gases de combustión, entre otros. Teniendo en cuenta a los 27 países miembros de la Unión Europea actuales las cifras alcanzan valores próximos a los 95 millones de toneladas.

Debido al incremento en la utilización de carbón pulverizado en las centrales térmicas entre los años 70 y 80, junto a nuevas exigencias restrictivas medioambientales, se intenta estudiar las cenizas volantes para hacer de ellas un material aprovechable desde el punto de vista industrial.

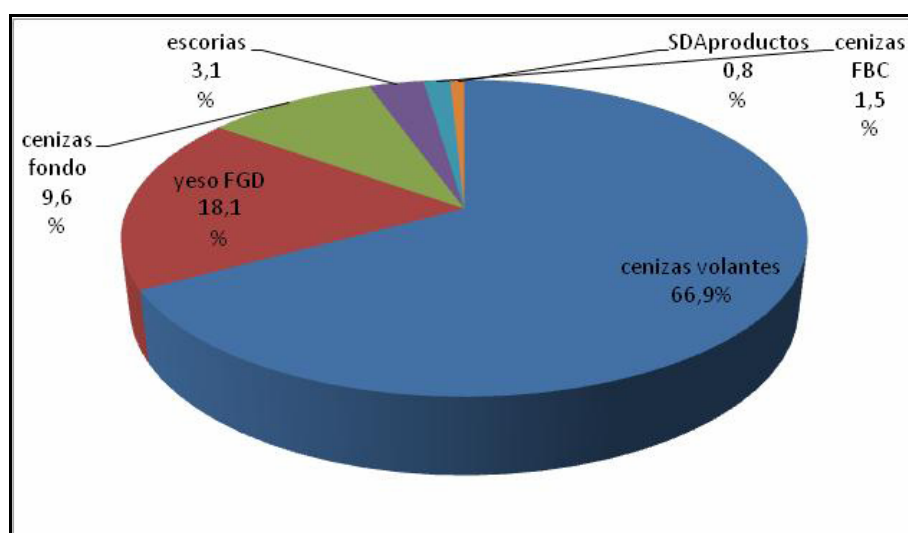


Figura 1.13 Producción de residuos resultantes del carbón en la EU 15. (ECOBA, 2005)

1.4.3 USOS DE LAS CENIZAS VOLANTES

Teniendo en cuenta que por cada tonelada de carbón pulverizado se producen aproximadamente unos 200 Kg de cenizas volantes, el consumo de carbón pulverizado origina problemas ambientales debido a la acumulación de cenizas volantes en grandes depósitos en zonas próximas al lugar del consumo. En la

mayoría de casos, se tiende a utilizar los residuos de combustión del carbón reemplazando otros recursos naturales y por tanto ofrece beneficios industriales.

En Europa se utiliza como media un 40 % de las cenizas volantes como material de relleno en la restauración en minería y casi el 50 % se reciclan, principalmente en la industria del cemento y del hormigón.

1.4.4 OTROS USOS: APROVECHAMIENTO DE CENIZAS VOLANTES COMO FUENTE DE SILICIO EN ZEOLITAS

Es de conocimiento general que los procesos de combustión de carbón generan gran cantidad de residuos sólidos (cenizas volantes y escorias). Gran parte de las cenizas volantes son almacenadas en balsas o son recicladas para su posterior uso como aditivos en la producción de cemento y hormigón. Pero, por otra parte, la composición química y mineralógica de las cenizas volantes, ricas en componentes sílico-alumínicos, hace que éstas puedan ser utilizadas como material de partida para la síntesis de zeolitas mediante su activación alcalina y calentamiento por vía hidrotermal o con microondas.

Los inicios se remontan al año 1985, cuando Höller y Wrishing empezaron a experimentar en la síntesis de zeolitas a partir de estos residuos.

Las principales aplicaciones para las zeolitas sintetizadas a partir de CV parecen ser el tratamiento de aguas contaminadas. Su baja relación Si/Al, confiere una elevada capacidad de intercambio a dichas zeolitas (hasta 5 meq/g). Por ello gran parte de la investigación se ha centrado en la extracción de metales pesados y amonio en aguas contaminadas.

2 METODOLOGÍA

2.1 SÍNTESIS DE ZEOLITA

Para la síntesis de zeolita es necesario gel de sílice y de aluminio que se hacen reaccionar conjuntamente.

En este trabajo, la fuente de silicio utilizada para formar el gel silicio ha sido el extracto alcalino de cenizas volantes (CV), que son una de las fuentes de silíceo que está disponible a nivel industrial.

2.1.1 SÍNTESIS DE ZEOLITA FAUJASITA Y A PARTIR DE EXTRACTO ALCALINO DE CENIZA VOLANTE

Extracción alcalina de las CV

Estudios previos de extracción alcalina de CV en el ICB, permitieron analizar en el proceso una serie de variables, tales como:

- Temperatura de extracción.
- Concentración de NaOH.
- Tiempo.
- Relación sólido-líquido.

La extracción de CV que dio una mayor concentración de sílice es la que se realizó con los siguientes valores de dichas variables:

- $T^a = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$
- $[\text{NaOH}] = 3.9\text{ M}$
- $t = 4\text{ horas}$
- Relación (líquido/sólido) (l/Kg) = 3

En estas condiciones se preparó suficiente cantidad de extracto alcalino de CV para su posterior utilización en la síntesis de zeolitas.

Síntesis de la zeolita Faujasita (LY-Na)

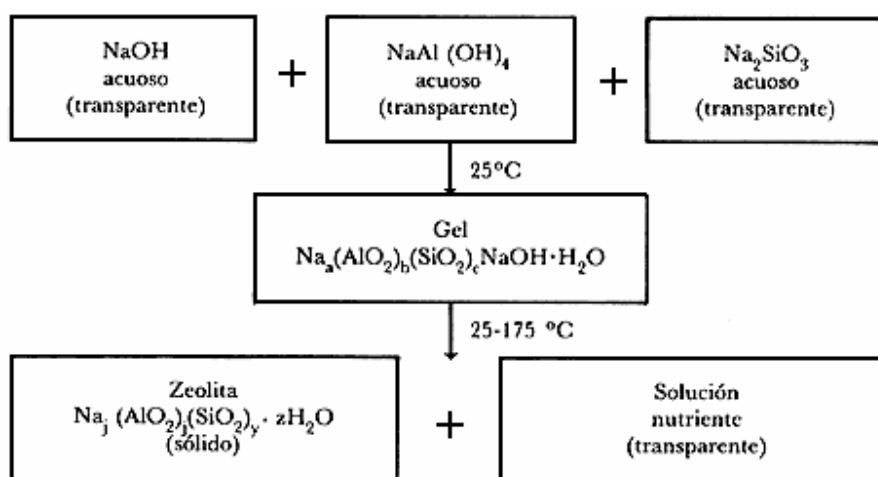


Figura 2.1 Síntesis de una zeolita Faujasita.

Reactivos empleados:

- Extracto alcalino resultante de la extracción de ceniza volante. Densidad 1,12 g/ml. Análisis químico: 27,93 g Si/l, 36,61 g Na/l y 0,08 g Al/l.
- Aluminato sódico polvo (Riedel-de Haën). Composición química: 52,8 % Al_2O_3 , 37,8 % Na_2O y 9,4 % H_2O .

- Hidróxido sódico en lentejas (PANREAC). Riqueza 98 % NaOH.
- Agua desionizada, calidad MQ.

El procedimiento empleado se basa en la “receta” del libro “Verified Syntheses of Zeolitic Materials” (Robson, Faujasite, 2001), en la que las relaciones molares de Si/Al, Si/Na, Al/Na, SiO₂/Al₂O₃ y Na₂O/H₂O son equivalentes a 5,02, 1,13, 0,22, 10,04 y 0,02 respectivamente y han de alcanzarse con reactivos puros. Con las proporciones adaptadas para el extracto silíceo de CV, se consiguen una relaciones molares de 4,99, 0,51, 0,10, 9,97 y 0,02 respectivamente.

- Preparación del gel de siembra.

Se disuelve 1 lenteja de NaOH en 3 ml de agua desionizada. Una vez disuelto se añaden 0,30 g de aluminato sódico, se tapa y se sigue agitando hasta disolución total. Se pasa la disolución anterior a un frasco de plástico y sobre la disolución de aluminato se vierten rápidamente 15 ml de disolución de extracto alcalino de CV e inmediatamente se agita con varilla hasta que se forma un gel homogéneo.

El gel se deja envejecer en reposo y a temperatura ambiente durante 24 h, con el frasco tapado. Peso aproximado del gel 20 g.

- Preparación del gel de alimentación.

Se disuelven 3 lentejas de NaOH en 4 ml de agua desionizada a los que se añaden 1,21 g de aluminato sódico. Una vez disuelto, pasar la disolución a un recipiente de plástico. Sobre la disolución de aluminato anterior se vierten rápidamente 62 ml de extracto alcalino de CV e inmediatamente se agita vigorosamente con batidora hasta que se forma un gel homogéneo. Peso aproximado del gel 75 g.

- Preparación del gel de cristalización

Sobre la totalidad del gel de alimentación se vierten 4,49 g del gel de siembra envejecido y se agita todo vigorosamente con batidora para conseguir un gel homogéneo. Finalmente, se pasa la mezcla a un frasco de plástico con cierre hermético.

Se deja envejecer el hidrogel en reposo a temperatura ambiente durante 24 h con el frasco bien tapado. Se pone a cristalizar el hidrogel envejecido, en una estufa a 100 °C durante 7 h. Al cabo de ese tiempo se enfría el recipiente y se filtra la suspensión sobre buchner con papel de filtro y succión de trompa de agua. Finalmente, el sólido blanco se lava con abundante agua desionizada (aproximadamente 300 ml en pequeñas adiciones).

El sólido se pone a secar sobre el papel de filtro, al aire y a temperatura ambiente durante al menos 24 h. Peso de zeolita-Na 3,86 g.

2.1.2 PREPARACIÓN DE LA ZEOLITA ÁCIDA

Un caso interesante por sus propiedades ácidas es la zeolita en su forma zeolita-H (LY-H), zeolita en la que todas o la mayor parte de sus posiciones de intercambio catiónico están ocupadas por hidrogeniones (H^+).

Este material se obtiene reemplazando el sodio de la zeolita original por amonio, que por calcinación se descompone en NH_3 e iones H^+ .

La formación de los sitios ácidos tipo Brönsted en el catalizador tras la descomposición de la zeolita- NH_4 , da lugar a la formación de sitios activos para la adsorción de amoníaco.

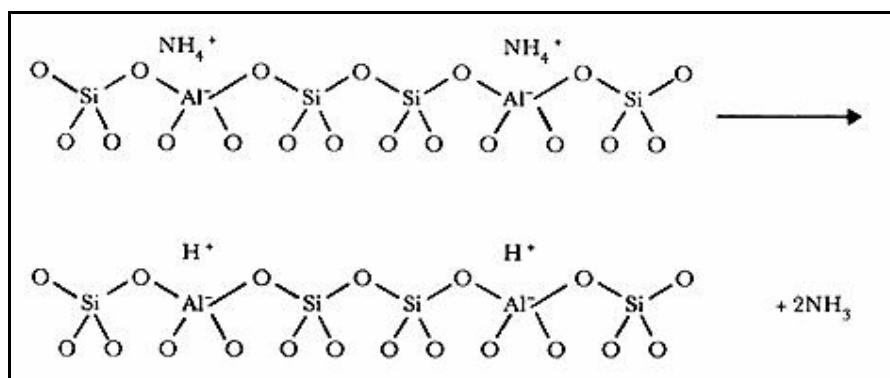


Figura 2.2 Obtención de LY-H.

Las proporciones para la preparación de la forma amónica de la zeolita son las siguientes: por cada 6 g de zeolita se añaden 1,5 litros de nitrato amónico 0,35 M, y se mantiene en disolución bajo agitación a temperatura ambiente durante media hora para favorecer el intercambio.

Tras ese tiempo se filtra sobre buchner a vacío y se recupera el sólido que se estabiliza al aire durante 24 horas.

Una vez obtenida la forma amónica se calcina en mufla para obtener la forma ácida. Las condiciones adoptadas, según bibliografía, (Čapeka, y otros, 2004) son las siguientes:

- Calentamiento hasta 200 °C en diez minutos.
- Gradiente de 50 °C cada diez minutos hasta alcanzar los 550 °C
- Mantener seis horas a 550 °C.

Tras la calcinación se mantiene una noche al aire a temperatura ambiente para alcanzar la hidratación estabilizada.

2.1.3 PREPARACIÓN DE LA ZEOLITA DE COBRE

Para la preparación de la zeolita-Cu, se utiliza el intercambio con Cu^{2+} , procedente de una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Tras el estudio de una serie de variables que se mencionan a continuación, y tras obtener unos resultados óptimos de intercambio con cobre, se procede a la preparación de la zeolita-Cu (LY-Cu).

2.1.3.1 ENSAYOS DE INTERCAMBIO CON COBRE

Las variables estudiadas en el intercambio iónico son:

- Concentración de la solución de Cu^{2+} .
- Temperatura.
- Tiempo en contacto con la solución.

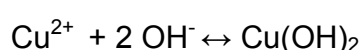
La nomenclatura a seguir a lo largo de todo el proceso de intercambio para la identificación de las muestras es la siguiente: “C-T-t”, donde:

- **C** es la concentración de la disolución de cobre: 0,05, 0,1 y 0,5 M identificándose respectivamente con los números 1, 2 y 3, siendo la 1 la más diluida y la 3 la más concentrada.
- **T** es la temperatura a la que se lleva a cabo el experimento: temperatura ambiente, adoptándose un valor de referencia de 22 °C, que variará en función del día y estación del año en el que se realice, 50 °C y 80 °C
- **t** es el tiempo de intercambio. Los tiempos que elegidos han sido de 15, 30 minutos y 1 hora, prolongándose algunos experimentos hasta 24 h, para asegurar que se ha llegado al intercambio máximo.

De esta manera, un experimento tipo “1-22-15” se refiere a:

Una disolución de concentración 0,05 M, que se realiza a temperatura ambiente y cuyo tiempo de intercambio es de 15 minutos.

Además de estas variables, se debe controlar el pH de las disoluciones, ya que se puede producir su precipitación en forma de hidróxido.



Con unos valores de pH de precipitación tanto teóricos (pHt) como los medidos experimentalmente (pHe):

$[\text{Cu}^{2+}] = 0,05 \text{ M}$	→	pHt = 5,25	pHe = 5
$[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ M}$	→	pHt = 5,1	pHe = 4,8
$[\text{Cu}^{2+}] = 0,5 \text{ M}$	→	pHt = 4,75	pHe = 4,5

Se requiere ajustar el pH entre 4-5, para lo que se le añade a la disolución unas gotas de HNO_3 1 N.

También es necesario controlar que el pH no baje de 4, ya que la zeolita sufre un ataque químico, llamado desaluminización, afectando a su estructura e influyendo en su capacidad de intercambio.

Para realizar el intercambio se toman 40 ml de la disolución de Cu^{2+} y se pasan a un frasco de vidrio con tapa, que se etiqueta de acuerdo a la nomenclatura antes mencionada. Se sumerge en un baño de aceite de vaselina y todo ello se coloca sobre una placa agitadora, una vez que se ha alcanzado la temperatura deseada, medida a través de un termopar, se añade la cantidad correspondiente de la zeolita-Na original, teniendo en cuenta que,

- Por cada gramo de zeolita-Na se pueden intercambiar aproximadamente 3 meq de catión, según bibliografía (Breck, 1974).
- Debe existir un exceso 4:1 de cationes en solución.

La experiencia en intercambios con zeolita ha puesto de manifiesto que el exceso 4:1 de cationes, no afecta la reducción en la concentración del catión que se intercambia, una vez que se ha llevado a cabo dicho intercambio.

Tras alcanzar el tiempo y temperatura adecuados, la disolución se filtra en un dispositivo Millipore sobre filtros de membrana de 0,45 μm de tamaño de poro con succión a vacío de trompa de agua. El sólido se lava con 10 ml de una disolución de cobre muy diluida (0,001 M) para evitar la liberación del Cu^{2+} intercambiado y posteriormente se lava con una pequeña cantidad de agua desionizada. Se mantiene a vacío con paso de aire unos diez minutos para favorecer el secado. El sólido sobre el filtro se recoge y etiqueta según la nomenclatura correspondiente.

Para cuantificar el contenido de Cu^{2+} se realiza otro ensayo de intercambio en medio ácido, detallado a continuación.

En primer lugar se toman 100 mg de zeolita-Cu y se pasa a un frasco de vidrio con tapa e imán. Se añaden 50 ml de ácido clorhídrico (HCl) 0,1 N y se coloca sobre una placa agitadora durante treinta minutos para asegurarse el intercambio y la consiguiente liberación del cobre de la zeolita.

Se filtra nuevamente en dispositivo Millipore, se lava el sólido con unos 10 ml de agua desionizada y se recoge cuantitativamente todo el líquido filtrado de la fiola. Se pasa a un matraz aforado de 100 ml que se enrasa con agua desionizada. Se homogeniza y transfiere a un tubo de plástico, para llevar a cabo un análisis por ICP que permitirá cuantificar la cantidad de cobre intercambiado y presente en la zeolita.

2.2 NOMENCLATURA DESCRIPTIVA DE LAS ZEOLITAS UTILIZADAS

La nomenclatura para las zeolitas utilizadas en el presente trabajo ha sido la que se indica en la Tabla 2.1

Material	Referencia
Zeolita Linde Y original (forma sódica)	LY-Na
Zeolita Linde Y intercambiada con amonio	LY-NH ₄
Zeolita Linde Y protónica (forma ácida)	LY-H
Zeolita Linde Y intercambiada con cobre (II)	LY-Cu

Tabla 2.1 Nomenclatura de zeolitas.

2.3 DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE LA ZEOLITA FAUJASITA Y

2.3.1 ELECTRODO SELECTIVO DE AMONIO

Introducción

Los electrodos de ion selectivo (ISE) son electrodos que poseen una membrana sensible, selectiva a un ion en particular. Cuando se sumerge el electrodo en su membrana se desarrolla un potencial debido a una reacción selectiva y espontánea.

Para medir este potencial, además del electrodo selectivo indicador, es necesario un electrodo de referencia.

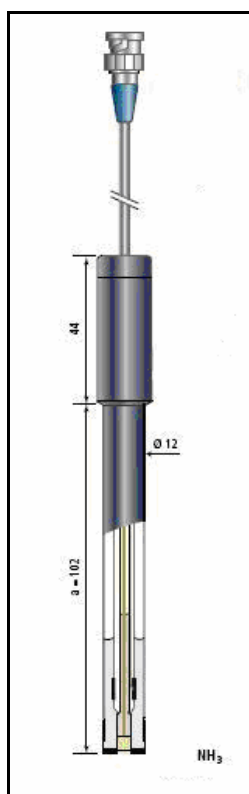


Figura 2.3 Electrodo ión selectivo (ISE) con membrana para gases.

Variables a considerar en una medida de ISE

- Escala de medida

Es la escala de concentración del ion a medir en el cual el electrodo es “sensible” a una variación de la misma. Puede dividirse en una zona lineal y una no lineal. Siempre se recomienda trabajar en la zona lineal.

- Electrodo de referencia

La función de este electrodo de referencia es proporcionar un potencial constante frente al que poder medir las variaciones debidas al electrodo indicador. Es muy

importante escoger el electrolito de referencia adecuado, para ello hay que tener en cuenta:

- La fuerza iónica del electrolito debe ser muy superior a la de la muestra.
- Debe ser una solución equitransferente. Las velocidades de transferencia del catión y del anión deben ser lo más parecidas posibles.
- No debe reaccionar con la muestra.
- No debe contaminar la muestra.

- **Fuerza iónica**

El electrodo selectivo responde a la actividad de los iones, no a su concentración. Para que la actividad de un ión y su concentración se parezcan, se añade tanto a los patrones como a las muestras un ajustador de la fuerza iónica (ISA). El ISA es una solución de fuerza iónica elevada que no interfiere con la muestra y que iguala la fuerza iónica de los patrones y muestras.

- **pH de la muestra**

El pH debe encontrarse en una determinada escala, en unos casos debido a las interferencias de H^+ y OH^- , en otros debido a que las membranas trabajan correctamente en una determinada zona de pH.

- **Interferencias del electrodo**

Si en la muestra hay presentes iones que afecten al electrodo, este responderá tanto a los de interés como a las interferencias. Por lo tanto es necesario garantizar que no hay especies interferentes antes de iniciar el análisis.

Características electrodo ion selectivo CRISON

- Escala de medida: 0,1 ppm - 17 g/l
- Escala lineal de medida: A partir de 1 ppm

- Temperatura de trabajo: 0 - 50 °C
- Interferencias: Bases volátiles como las aminas. A $\text{pH} < 11$, CO_2 , SO_2 , Cl_2 , H_2S .
- Precisión: En ausencia de interferencias y en la escala lineal puede obtener una precisión mejor que $\pm 0.05 \text{ V}$, que corresponde a $\pm 2 \%$ de la concentración medida.
- Duración de la membrana: 1 mes.

Preparación de las disoluciones para el electrodo selectivo de amonio

- Disolución acondicionadora de muestras NaOH 10 N.

Preparación: Se toman 40 g de NaOH reactivo analítico y se disuelven en un vaso de precipitados de plástico en aproximadamente 70 ml de agua desionizada. Se traspasa a un matraz de 100 ml y se enrasa hasta la marca. Guardar en botella de plástico.

- Disolución para almacenamiento del electrodo NaOH 0,1 N.

Preparación: Se diluye la disolución acondicionadora en relación 1:100 con agua desionizada.

- Disolución patrón madre de amoníaco 1000 mg/l NH_3 .

Preparación: Se pesan 3,14 g de NH_4Cl y se disuelven en agua desionizada en un matraz de 1000 ml. Se enrasa hasta la marca.

- Otras disoluciones necesarias son: Disolución NaNO_3 0,35 M y disolución NH_4NO_3 0,35 M.

Preparación de patrones para la recta de calibrado

Partiendo de la disolución que hemos preparado de NH_4Cl , se preparan 5 disoluciones comprendidas entre 1 ppm y 10 ppm.

Recta de calibrado

Para realizar la recta de calibrado del electrodo selectivo de amonio se añade a los patrones una disolución de NaNO_3 0,01 M en lugar de agua desionizada.

Para ajustar el pH, por encima de 11, en los patrones se añade en proporción de 1:100 la disolución de NaOH 10 N una vez introducido el electrodo en la disolución patrón correspondiente, nunca antes de introducir el electrodo. Esto se realiza así porque la sosa es muy corrosiva y durante las medidas atacaría a la pipeta que estuviéramos usando.

Después de cada medida el electrodo se lava con abundante agua desionizada y se seca con papel teniendo cuidado de no tocar la membrana.

Las medidas se toman cuando la lectura del electrodo es estable y se realiza con ellas una recta de calibrado que se muestra en la Figura 2.4.

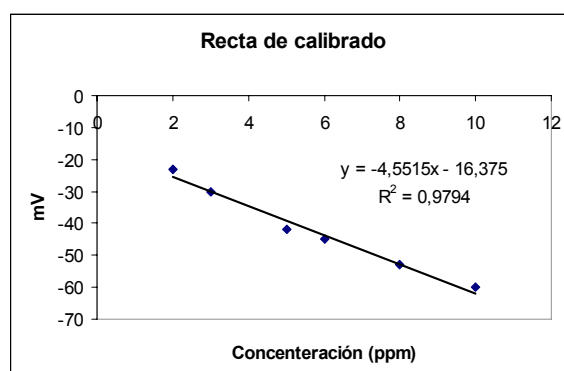


Figura 2.4 Recta de calibrado de los patrones NH_4Cl comprendidas entre 1 ppm y 10 ppm.

Preparación de la forma amónica del material a analizar

Se pesa aproximadamente 0,2 g de zeolita-Na, se pasa a un frasco de 100 ml al que se añade 50 ml de disolución de NH_4NO_3 0,35 M y se agita durante 30 min.

Se filtra la suspensión con succión en un buchner con papel de filtro y se lava el sólido con pequeñas fracciones de agua desionizada hasta pasar unos 200 ml. Se deja escurrir con paso de aire durante unos 10 min.

Se recupera el filtro con el sólido y se deja secar en un plato al aire hasta el día siguiente.

Extracción del NH_4^+ intercambiado

Una vez recogido el sólido seco de la forma amónica, preparada anteriormente, se pesa con exactitud alrededor de 0,1 g y se pasa a un frasco de 100 ml, al que se añaden 50 ml de disolución de NaNO_3 0,35 M y se agita durante 30 min.

Se filtra la suspensión con dispositivo Millipore y filtro de acetato de celulosa y se guarda el líquido para el análisis de NH_4^+ .

Determinación de la concentración de NH_4^+ con el electrodo selectivo de iones

Se toman 2 ml del líquido filtrado y se diluyen hasta 50 ml con agua destilada. Se mide el contenido en NH_4^+ con el electrodo selectivo y el valor se introduce en la recta de calibrado obtenida con los patrones.

2.4 DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS PREPARADOS

Para determinar la estequiometría de los materiales zeolíticos preparados se lleva a cabo un análisis químico mediante ICP-OES.

Preparación de la muestra para análisis: se pesan 20 mg de zeolita. Se añaden aproximadamente 0,25 ml de ácido fluorhídrico (HF) del 40 % y se agita en vaso de plástico durante diez minutos hasta disolución total. Se diluye con agua y se transvasa cuantitativamente la mezcla a un matraz de 50 ml. Y rápidamente, para evitar posible ataque al vidrio, se enrasa con agua desionizada y se toma una muestra de la mezcla previamente homogeneizada, para su análisis.

Mediante el análisis químico es posible determinar el contenido en silicio, aluminio, sodio y cobre.

El contenido en hidrógeno y oxígeno estructurales, se determina por compensación de cargas.

La determinación de las moléculas de agua se calcula a partir del porcentaje de hidrógeno presente en la muestra determinado mediante análisis elemental, descontando el hidrógeno de las posiciones de intercambio (estructural).

2.5 PREPARACIÓN DE MONOLITOS DE ZEOLITA DE COBRE

Para llevar a cabo los experimentos de eliminación de NO_x y SO_2 , es necesario aglomerar la zeolita en forma de monolitos para introducirlos en el reactor de lecho fijo.

2.5.1 AGLOMERACIÓN PARA LA FORMACIÓN DE MONOLITOS

Aunque los productos zeolíticos en forma de polvo pueden tener potenciales aplicaciones en el tratamiento de aguas residuales para intercambiar metales pesados o amonio, para otras aplicaciones tal como la llevada a cabo en este proyecto, precisa que el producto se encuentre en forma de monolito.

Los objetivos de la formación de monolitos son:

- Obtener aglomerados zeolíticos para construir columnas permeables con elevada porosidad sin reducir su CIC (capacidad de intercambio catiónico).
- Conseguir una mayor superficie externa catalítica al contacto con los gases.
- La uniformidad del flujo de gases a su través, debido a la estructura de canales que presenta la zeolita.
- Baja dispersión axial.
- Minimizar la pérdida de carga permitiendo el tratamiento de elevados volúmenes de gas.

Para formar los monolitos de zeolita-Cu se utiliza alúmina como aglomerante, que contiene intrínsecamente al catalizador.

La preparación de los mismos se lleva a cabo mezclando la zeolita y la alúmina, ésta última en un porcentaje en peso del 5 %, determinado previamente, según los estudios realizados en el ICB, y asegurando un mezclado homogéneo.

Posteriormente se van introduciendo pequeñas cantidades de muestra, en forma de pasta acuosa, en un molde, y por compresión, se obtienen los monolitos para utilizar en el estudio de la eliminación de NO_x y SO₂.

2.5.2 CALCINACIÓN

La calcinación de los monolitos se realiza siguiendo las siguientes pautas:

- Calentamiento hasta 600 °C con un gradiente de 50 °C cada diez minutos.
- Mantenimiento a 600 °C durante una hora.
- Enfriamiento lento de los monolitos en mufla hasta el día siguiente.

2.6 PREPARACIÓN DE MONOLITOS DE ZEOLITA ÁCIDA Y ZEOLITA SÓDICA

Paralelamente a la realización de monolitos de zeolita-Cu, se ha llevado a cabo la aglomeración de la zeolita-H y la zeolita-Na. El objetivo de la preparación de este material, es obtener una zeolita que sirva de referencia en el estudio experimentadle la eliminación de NO_x y SO₂ respectivamente. Se denominará a esta zeolita como “blanco” en los estudios.

Los pasos a seguir para la preparación son en primer lugar la aglomeración y en segundo la calcinación, en idénticas condiciones que para la zeolita-Cu.

2.7 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS PREPARADOS

Las zeolitas preparadas siguiendo la metodología descrita, para cada caso, en el apartado 2.1 se han caracterizado mediante las siguientes técnicas de análisis:

- Análisis elemental, que permite determinar los elementos y su concentración en la muestra.

- Estudio de microscopía electrónica de barrido (SEM) para determinar la morfología de los materiales.
- Análisis radiocristalográfico mediante Difracción de rayos X para saber cómo se distribuyen los átomos de la red cristalográfica, y por tanto, determinar de qué compuestos cristalinos se trata.

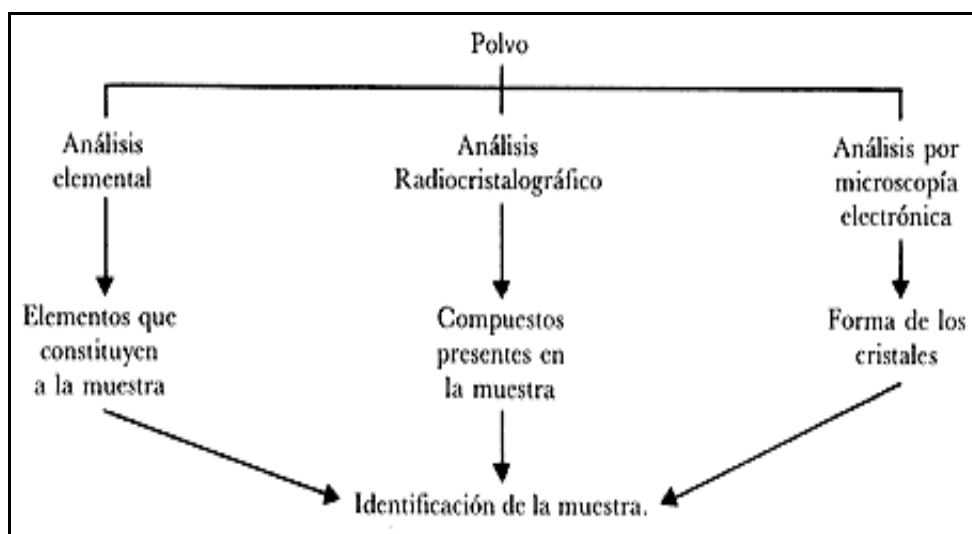


Figura 2.5 Análisis de un material sólido en polvo.

Estas técnicas junto con los dispositivos empleados se exponen con más detalle a continuación.

2.7.1 ANÁLISIS QUÍMICO (ICP-OES)

Para determinar la estequiometría del material zeolítico es imprescindible llevar a cabo un análisis químico que permita determinar el contenido en Si, Al, Na, Cu, etc. y por otro lado un análisis elemental para determinar el contenido de hidrógeno. La instrumentación empleada es un ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) y un analizador elemental.

El ICP-OES es una técnica de análisis multielemental que utiliza una fuente de plasma de acoplamiento inductivo para disociar los átomos o iones que constituyen la muestra, excitándolos a un nivel donde emiten luz de una longitud de onda característica. Un detector mide la intensidad de la luz emitida y calcula la concentración de ese elemento en la muestra. El Servicio de Análisis del ICB dispone de un espectrómetro de emisión atómica ICP Jobin Yvon 2000, tal como se muestra en la Figura 2.6.



Figura 2.6 Espectrómetro de emisión atómica ICP.

- **El análisis elemental** es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, azufre y oxígeno presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. El Servicio de Análisis del ICB dispone de un analizador Carlo Erba 1108 para la determinación de carbono, hidrógeno, azufre y oxígeno con rango de detección desde 0,05 hasta 99,95 %.

2.7.2 MICROSCOPIA (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM), inicialmente pensado para obtener imágenes de gran resolución de los rasgos topográficos superficiales de los objetos, se fundamenta en la interacción de un haz primario de electrones con el objeto que se pretende estudiar. Se trata de un haz muy fino, intenso y estable que, explorando la superficie de la muestra, origina señales diversas que, convenientemente tratadas, permiten obtener información tanto morfológica como estructural y microanalítica.

Una de las características principales de la microscopía electrónica de barrido es la gran versatilidad de sus aplicaciones. El Servicio de Análisis del ICB dispone de un microscopio SEM-EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa con analizador EDX Röntec XFlash de Si (Li) (Figura 2.7). Asimismo, dispone de un equipo de preparación de muestras que incluye el corte, pulido y recubrimiento con oro (sputtering) con espesor controlado.



Figura 2.7 Microscopio SEM- EDX.

2.7.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es fundamentalmente una técnica de caracterización estructural de sólidos.

Las longitudes de onda de los rayos X empleados son del mismo orden que las distancias interatómicas de los cristales, que actúan como redes de difracción: difracción de rayos X en direcciones y con intensidades determinadas. La señal de difracción de un sólido es reflejo de su estructura cristalina.

En los estudios de difracción, las muestras policristalinas, montadas en un dispositivo goniométrico, se analizan en función de la disposición de los cristales respecto a los haces incidente y difractado de rayos. X.

La identificación de fases cristalinas constituye uno de los campos de aplicación más importantes del método de polvo cristalino y se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un diagrama de rayos X que le es característico. Estos difractogramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales.

El Servicio de Análisis dispone de un difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance Series 2. Este equipo está dotado de una fuente rayos X con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) y NaI (TI) y un monocromador de grafito. Puede trabajar tanto en geometría Bragg-Brentano como con espejos Göbel.

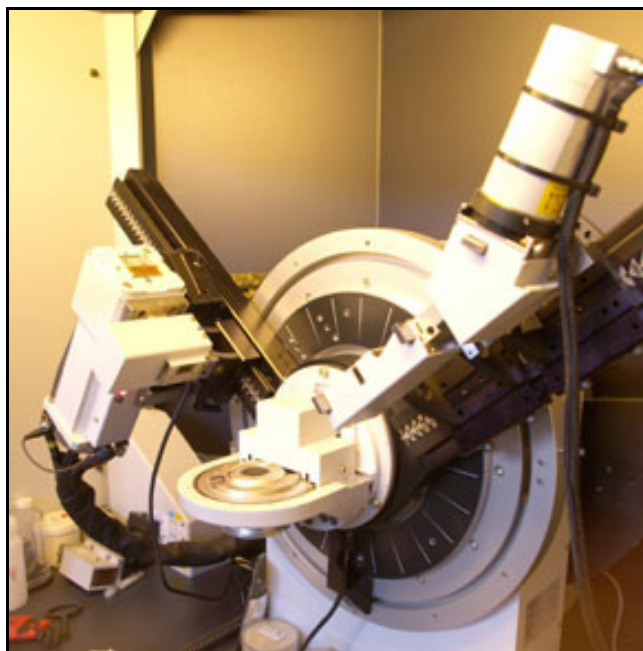


Figura 2.8. Difractómetro de polvo policristalino Bruker D8 Advance.

2.8 ENSAYOS DE ELIMINACIÓN DE NO_x Y SO_2 EN PLANTA DE LABORATORIO

Con el material preparado ya en forma de monolitos, se da comienzo a los experimentos de eliminación de NO_x y SO_2 .

2.8.1 INSTALACIÓN EXPERIMENTAL

La planta piloto experimental, ubicada en las instalaciones del ICB, ha sido empleada para comprobar la capacidad de eliminación de NO_x y SO_2 . Para ello se ha simulado una corriente de gases de combustión y se ha empleado como catalizador en la reacción SCR y como adsorbente del SO_2 el material zeolítico preparado con anterioridad.

La instalación experimental se compone de las siguientes partes:

- Sistema de control y mezcla de gases.
- Reactor con horno.
- Sistema de análisis.

En la Figura 2.9 se muestra un esquema de la instalación y en la Figura 2.10 una fotografía de la misma.

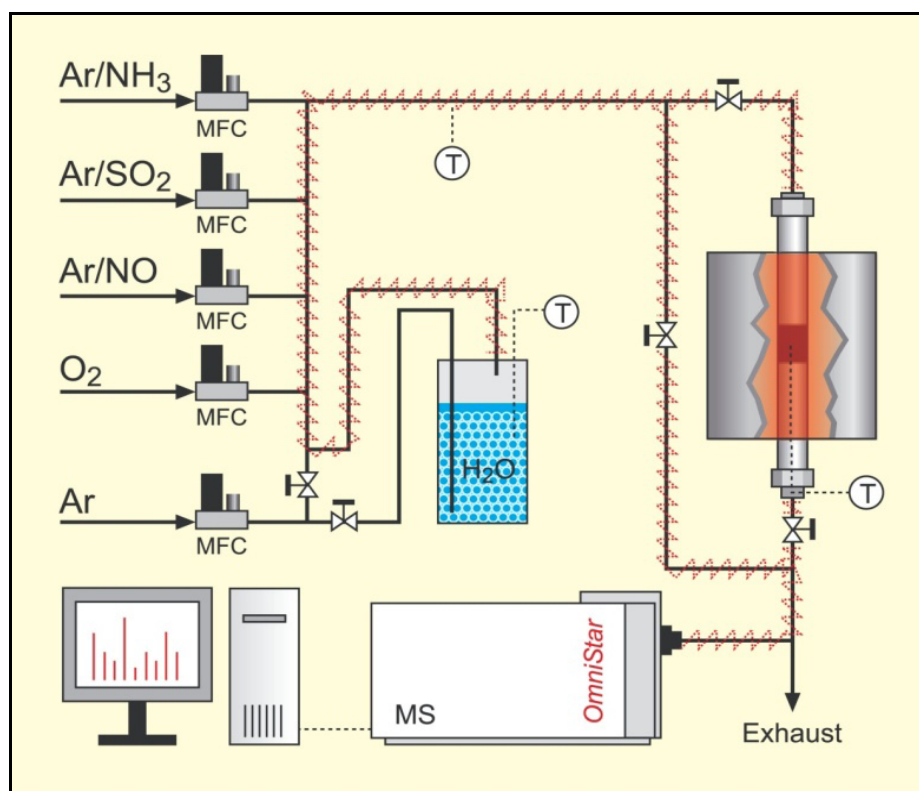


Figura 2.9. Esquema de la instalación experimental (MFC: controlador de flujo másico; MS: espectrómetro de masas; T: controlador de temperatura).



Figura 2.10 Vista de la instalación.

2.8.1.1 SISTEMA DE CONTROL Y MEZCLA DE GASES

Los gases que se han empleado son argón (Ar), oxígeno (O_2), óxido nítrico (NO), dióxido de azufre (SO_2) y amoníaco (NH_3). Se han colocado manorreductores especiales para gases corrosivos en el caso del O_2 , NO, SO_2 y NH_3 . Los controladores de flujo másico, modelo ROSEMUNT 5850E y 5850TR, se conectan a dichos manorreductores. Para llevar a cabo la mezcla se ha empleado un mezclador de cuatro canales ROSEMUNT 5878 con unidad de lectura y control.

Además, se puede añadir vapor de agua a la mezcla de gases mediante saturación del argón, en un borboteador a temperatura controlada.

Para evitar posibles condensaciones de agua en el interior de los controladores se han colocado válvulas antirretorno aguas abajo de cada uno de ellos.

Toda la línea de gases, desde la salida de cada controlador hasta la entrada al sistema de análisis, va calefactada mediante un hilo resistivo que envuelve la línea y va dotado de un sistema de control, para evitar también posibles condensaciones de agua en la misma. La calefacción permite aproximar la temperatura de entrada de los gases al reactor de una manera precisa con la temperatura propia del reactor, admitiéndose una tolerancia de ± 1 °C.

2.8.1.2 REACTOR

El reactor que se emplea es de lecho fijo vertical, compuesto de un tubo de acero 316, de 30 cm de longitud y 1 cm de diámetro interno. La entrada de gases se realiza por la parte superior y la salida por la parte inferior. Se cierra mediante racores Swagelok, con entrada para un termopar tipo K por a parte inferior. El reactor tiene a su entrada un by-pass que permite desviar la mezcla de gases, sin pasar por el reactor, para tomar una alícuota de la muestra y llevarla directamente al sistema de análisis, y a la salida existe otro by-pass que evita la entrada de los gases al reactor y los desvía directamente del sistema de análisis. Tanto la tubería como los racores utilizados son resistentes a la temperatura y a los gases corrosivos utilizados. El reactor se calienta con un horno que utiliza un sistema de calefacción por horquillas y está dotado de un sistema de control de la temperatura externa e interna, para detectar cualquier brusco de temperatura.

2.8.1.3 SISTEMA DE ANÁLISIS

Los gases son analizados mediante un espectrómetro de masas, modelo ThermoStar/OmniStar Prisma TM y marca PFEIFFER VACUUM.

El espectrómetro de masas es un dispositivo en el cual se producen iones a partir de la muestra, los separa de acuerdo a su relación masa/carga (m/z) y proporciona un registro en función de la intensidad (número de iones).

El dispositivo permite realizar un análisis cualitativo y cuantitativo de gases y vapores en continuo y a presión atmosférica. Los límites de detección, incluso para gases condensables, son bajos, inferiores a 1 ppm.

La línea de transferencia de muestra, con capilar de acero inoxidable, va calefactada con regulación de temperatura. Permite la monitorización de hasta 64 componentes y consigue una rápida eliminación de gases en línea. Tiene un tiempo rápido de respuesta y permite el control de procesos en línea.

El espectrómetro de masas se compone de una cámara de análisis, una cámara de entrada de gas, una línea de transferencia de gas, válvulas, bombas, medidor de vacío y el propio Espectrómetro de Masas Prisma™.

La adquisición de datos se realiza a través del Software QuadStad 32 BIT que incorpora un ordenador. Esto permite llevar una monitorización en línea de los gases a lo largo del experimento.

2.8.2 CALIBRACIÓN CON GASES PATRÓN

Para la realización del análisis cuantitativo es necesaria una calibración previa con gases patrón.

Para ello se asigna a cada gas su masa representativa, que será distinta a la del resto de gases para que no interfiera con otras masas de otros gases que deben ser analizados.

Las masas utilizadas para la calibración y el seguimiento de la eliminación de NO_x por SCR se exponen en la Tabla 2.2. Además de los gases que se introducen en los experimento, se estudia la evolución del N_2 , N_2O y NO_2 , ya que son posibles productos de la oxidación/reducción del NO en las condiciones experimentales empleadas.

Gas	Masas Representativas
O_2	32
N_2	14 y 28
Ar	40
NO_2	30 y 46
NO	30
N_2O	44
NH_3	17
H_2O	17 y 18

Tabla 2.2 Masas representativas para cada gas en experimentos NO_x .

Así mismo las masas utilizadas para la calibración y el seguimiento de la eliminación del SO_2 se exponen en la Tabla 2.3.

Gas	Masas Representativas
O_2	32
Ar	40
SO_2	64
SO_3	80
H_2O	17 y 18

Tabla 2.3 Masas representativas para cada gas en experimentos SO_2 .

La determinación de la masa de un ion por el número entero más cercano, a veces no es suficiente, y por ello se atribuye un valor de masa secundario.

Existen casos en el que un mismo valor de masa pueda ser atribuido a más de una composición, como es el caso, por un lado del NO y NO₂, y por otro del NH₃ y del H₂O. Con alta resolución se puede ver la composición isotópica de cada pico y además, se conocen ambos valores con suficiente precisión como para decidir la participación de la sustancia en cuestión. Este conflicto de masas no se da para el caso del SO₂.

Además existen elementos con más de un isótopo, por lo que aparecen moléculas como una serie cuya intensidad depende de la abundancia natural de cada isótopo. Esto vale de diagnóstico en la presencia de un elemento en determinado fragmento.

Las botellas de gases patrón utilizadas, presentan la siguiente concentración certificada, tal como se expone en la Tabla 2.4.

Gas	Concentraciones Certificadas
O ₂	99,999% (Calidad C50)
N ₂	0,1% N ₂ /Ar
Ar	99,999% Ar (Calidad C50)
NO ₂	550 ppm NO ₂ /Ar
NO	2000 ppm NO/Ar
N ₂ O	300 ppm N ₂ O/Ar
SO ₂	2000 ppm SO ₂ /Ar
SO ₃	*
NH ₃	1,31% NH ₃ /Ar

*Se realiza un seguimiento de la intensidad del SO₃, ya que no ha sido calibrado.

Tabla 2.4 Concentraciones certificadas para cada gas.

La calibración proporciona una matriz de medida que correlaciona intensidad y concentración, que es el parámetro en línea que se sigue a lo largo de todo el proceso.

2.9 CONDICIONES EXPERIMENTALES DE LOS ENSAYOS DE ELIMINACIÓN DE NO_x Y SO₂.

En primer lugar se debe acondicionar la instalación antes de hacer pasar la muestra al reactor, estabilizando la mezcla de gases. Esto puede llevar unas 3 h. Para ello se introduce un punto de consigna (set point) en cada controlador de flujo de cada gas de entrada, para que el flujo total no supere el valor fijado.

Se coloca una masa de catalizador (monolitos) con un peso aproximado de 2 g dentro del reactor, con ayuda de un embudo.

La mezcla para eliminación de NO_x por SCR está formada por los siguientes gases con sus respectivas concentraciones: NO: 1000 ppmv; NH₃: 1100 ppmv; O₂: 6 % (v/v); H₂O: 0-5 % (v/v) y Ar como balance. No se emplea N₂ para diluir los gases ya que es un posible producto de reacción. Los caudales están en el rango de 25-100 ml/min.

Para la eliminación del SO₂ la mezcla está formada por los siguientes gases con sus respectivas concentraciones: SO₂: 1000 ppmv; O₂: 6 % (v/v); H₂O: 0-5 % (v/v) y Ar como balance. Los caudales están en el rango de 25-100 ml/min.

A continuación se pone en funcionamiento el horno, que empieza a calentar hasta alcanzar la temperatura interior del reactor prefijada dentro del rango 50-300 °C. Para asegurar una reproducción fiel de la temperatura del reactor, se introduce un termopar que está en contacto continuo con la muestra.

Una vez que se ha alcanzado dicha temperatura, se abren las llaves de entrada al reactor y se cierra la llave de by-pass. Justo en ese instante se toma el tiempo $t=0$ para cada experimento.

En el caso de la SCR tras un tiempo variable, que puede ser desde horas a días, el cual viene determinado cuando las concentraciones de los gases a la salida permanecen constantes, el experimento puede darse por finalizado. En los experimentos de eliminación de SO_2 el tiempo de duración es también variable, dependiendo del tiempo de ruptura, dando por finalizado el experimento cuando la zeolita se satura completamente, alcanzándose la concentración inicial de SO_2 .

Las condiciones de los experimentos realizados en la planta piloto de eliminación de NO_x por SCR se resumen en la siguiente Tabla 2.5 que se muestra a continuación.

Ref. Muestra	T° reacción (°C)	Velocidad espacial (h^{-1})	Agua
LY-Cu	75	1015	SI
LY-Cu	100	1015	SI
LY-Cu	150	1015	SI
LY-Cu	250	1015	SI
LY-Cu	100	1015	SI
LY-Cu	100	2030	SI
LY-Cu	100	3045	SI
LY-Cu	100	4060	SI
LY-H	200	1015	NO
LY-H	200	1015	SI
LY-H	300	1015	NO
LY-H	300	1015	SI

Tabla 2.5 Condiciones de los experimentos realizados para la eliminación de NO_x .

Las condiciones de los experimentos realizados en la planta piloto de eliminación de SO₂ se resumen en la siguiente Tabla 2.6 que se muestra a continuación.

Ref. Muestra	T° reacción (°C)	Velocidad espacial (h ⁻¹)	Agua
LY-Cu	50	1015	NO
LY-Cu	100	1015	NO
LY-Cu	150	1015	NO
LY-Cu	250	1015	NO
LY-Cu	350	1015	NO
LY-Cu	350	1015	SI
LY-Cu	350	1015	SI
LY-Cu	350	1015	SI
LY-Cu	350	1015	SI
LY-Cu	350	1015	SI
LY-Cu	350	1015	SI
LY-Cu	350	1015	SI
LY-Cu	250	1015	NO
LY-Cu	250	1015	NO
LY-Cu	250	1015	NO
LY-Na	100	1015	SI
LY-Na	100	1015	NO
LY-Na	100	1015	NO
LY-Na	150	1015	NO
LY-Na	300	1015	NO

Tabla 2.6 Condiciones de los experimentos realizados para la eliminación de SO₂.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CAPACIDAD DE INTERCAMBIO DE LA ZEOLITA FAUJASITA Y

Las medidas realizadas, siguiendo el proceso de determinación de la capacidad de intercambio descrito en el apartado 2.3, dan como resultado que el intercambio para la zeolita LY-Na es de 2 meq/g. Resultado algo más bajo que el descrito en la bibliografía (Breck, 1974) que da un valor de intercambio de aproximadamente 3 meq/g.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS CENIZAS VOLANTES

La fracción de cenizas que se ha utilizado para la síntesis de zeolitas ha sido la fracción más fina (inferior a 200 μm) por su bajo contenido en inquemados.

Las cenizas proceden de la central térmica de Escucha, situada en la provincia de Teruel, en la localidad que lleva su nombre, y a 70 Km. al norte de la capital.

Los resultados del análisis mineralógico, elemental y químico de las cenizas volantes (CV) están resumidos en las siguientes tablas:

Componente	% Peso
Mulita (2)	20
Cuarzo (2)	11
Vidrio (dif.)	66

(2) % basados en cálculo gráfico sobre DRX.

Tabla 3.1. Análisis mineralógico por DRX.

Elemento	% Peso
Carbono	1,20
Hidrógeno	0
Nitrógeno	0
Azufre	0,38

Tabla 3.2. Análisis elemental (0,95% inquemados).

Oxido	% Peso
SiO ₂	47,37
Al ₂ O ₃	27,17
Fe ₂ O ₃	14,81
CaO	5,26
MgO	1,33
K ₂ O	1,73
Na ₂ O	0,23
TiO ₂	0,89
SO ₃ (1)	0,95

(1) Basado en análisis elemental.

Tabla 3.3. Análisis químico.

La extracción alcalina, ya descrita en la Metodología, permite sintetizar zeolitas, dándole un uso alternativo al aprovechamiento de CV.

El extracto alcalino para la síntesis de las mismas, está compuesto de: 27,93 g Si/l, 36,61 g Na/l y 0,08 g Al/l.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA SÓDICA

3.3.1 CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS PARA LA ZEOLITA SÓDICA

3.3.1.1 ANÁLISIS ICP-OES

El resultado del análisis químico por ICP-OES indica concentraciones elevadas de Si, ya que la relación atómica Si/Al alcanzada para la zeolita LY-Na es de 2,8 y es superior a las que se consiguen siguiendo la “receta” de síntesis detallada en el apartado 2.1.1 de Metodología, que es de 2,4.

Este hecho, supuestamente es debido a la metodología de análisis llevada a cabo, (apartado 2.4) ya que el manejo de vidrio en los mismos puede verse atacado por el HF del medio, incrementando la proporción de silicato en la disolución a analizar.

Por ello no se toma en consideración el contenido en silicio, sin embargo el resultado sirve para determinar la relación de Al/Na, que para la LY-Na es de 1.

3.3.1.2 ANÁLISIS SEM-EDX

Una nueva caracterización de la zeolita sódica mediante SEM-EDX (Tabla 3.4), permite determinar la relación entre el silicio y el aluminio. Este método es menos preciso que el realizado por ICP para elementos que están en bajo contenido como el sodio, pero es suficientemente fiable para los elementos de mayor contenido como Si y Al.

Se llevan a cabo dos análisis de la muestra y se toma el valor correspondiente al promedio de ambos, para determinar una estequiometría más precisa.

Muestra	% Si (atom.)	% Al (atom.)	% Na (atom.)
LY-Na	56,2	26,7	17,1
LY-Na	55,7	25,9	18,4
Media	55,9	26,3	17,7

Tabla 3.4 Composición de la zeolita LY-Na deducida con SEM - EDX.

La relación atómica Si/Al para la LY-Na mediante la técnica SEM-EDX es 2,1.

3.3.1.3 COMPENSACIÓN DE CARGAS Y ENLACES CON EL OXÍGENO

Para determinar el contenido en hidrogeniones, H^+ , en el caso de que estén presentes, se realiza un balance de cationes, junto con Na^+ para compensar las cargas negativas por sustitución del Si (IV) por Al (III).

Por otra parte, conocida la composición de los elementos que deben enlazarse al oxígeno en la estructura del silicato mediante enlaces covalentes (Si, Al) o iónicos (Na, H), se deduce el número de átomos de oxígeno que intervienen en la estructura (cada átomo de oxígeno aporta 1 electrón a cada uno de los 2 enlaces covalentes).

3.3.1.4 ANÁLISIS ELEMENTAL (C, H, N, S)

El número de moléculas de agua, w_i , se determina a partir de un análisis elemental (Figura 3.5) del que se utiliza el contenido en hidrógeno.

Elemento	% Peso LY-Na
Carbono	0,1
Hidrógeno	2,46
Nitrógeno	0
Azufre	0

Tabla 3.5 Análisis elemental de la zeolita LY-Na.

La estequiometría final calculada que se indica como, $H_a Na_b Al_c Si_d O_e \cdot w_i H_2O$, se expone a continuación y se muestra también en la tabla 3.14.

LY-Na: $Na Al Si_{2,1} O_{6,2} \cdot 3,3 H_2O$

3.3.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Figura 3.1 se muestra los difractogramas de la zeolita-Na sintetizada. Se observan difractogramas en los que las señales aparecen bien definidas y características de una zeolita Faujasita, y puede concluirse que la zeolita sintetizada mediante unos reactivos puros, LY-Na, o con extracto alcalino de CV, LY-Na (CV), presentan idéntica estructura.

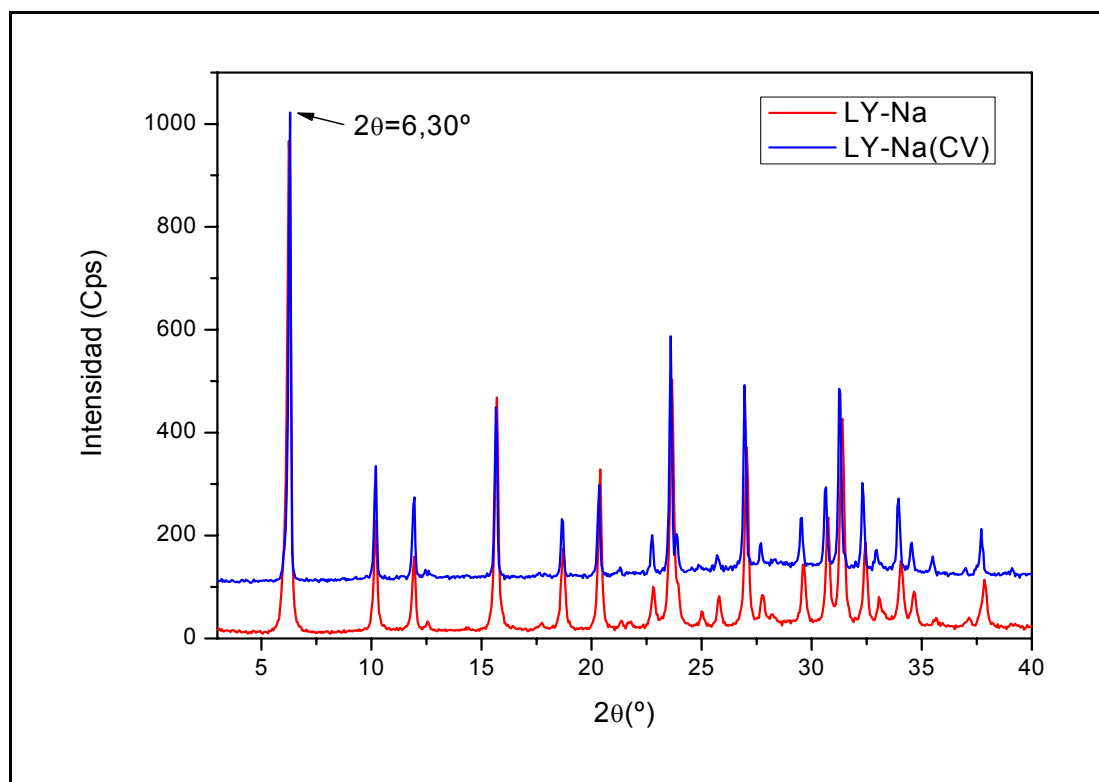


Figura 3.1 Difractograma de la zeolita LY-Na (CV), frente al de la Faujasita Y (LY-Na) sintetizada según receta (Robson, Faujasite, 2001).

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA ÁCIDA

La forma ácida se prepara, como ya se ha indicado en el apartado 2.1.2, por descomposición térmica de la zeolita- NH_4 con desprendimiento de NH_3 .

Descomposición de la zeolita- NH_4

El gráfico que se expone a continuación muestra la pérdida de peso, su derivada y el flujo de calor implicado en el proceso de descomposición

Como puede observarse en el gráfico, aproximadamente a 100°C la zeolita pierde

toda la humedad y a 600 °C el amonio que contiene la zeolita empieza a descomponerse. El estudio se realiza en una atmósfera de aire y con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

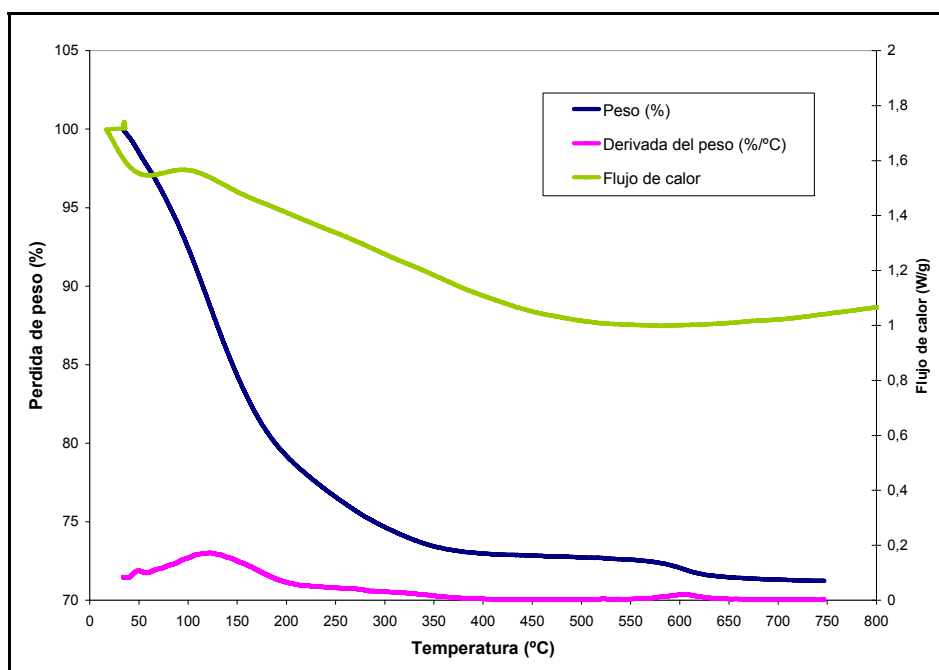


Figura 3.2 Descomposición térmica de la zeolita LY-NH₄.

3.4.1 CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS DE LA ZEOLITA ÁCIDA

Se utiliza el mismo procedimiento analítico que se ha indicado para llegar a la estequiometría de la zeolita sódica.

3.4.1.1 ANÁLISIS ICP-OES

Los análisis por ICP-OES de la zeolita ácida ha permitido calcular que la relación atómica Si/Al para la LY-H es 3,9.

La relación atómica calculada para el sodio y el aluminio (Na/Al) es de 0,6.

3.4.1.2 ANÁLISIS SEM-EDX

Los resultados del análisis mediante SEM-EDX se muestran en la Tabla 3.6.

Muestra	% Si (atom.)	% Al (atom.)	% Na (atom.)
LY-H	67,3	27,8	4,9
LY-H	66,8	28,3	4,6
Media	67,1	28,1	4,8

Tabla 3.6 Composición de la zeolita LY-H deducida con SEM-EDX.

La relación atómica Si/Al para la zeolita LY-H con la técnica SEM-EDX es de 2,4.

3.4.1.3 ANÁLISIS ELEMENTAL (C, H, N, S)

Los resultados del análisis elemental (Tabla 3.7) se utilizan para determinar las moléculas de agua de la zeolita.

Elemento	% Peso LY-H
Carbono	0,03
Hidrógeno	2,24
Nitrógeno	0
Azufre	0

Tabla 3.7 Composición elemental de la zeolita LY-H.

Tras el cálculo de los cationes de compensación de cargas y de las moléculas de agua, la estequiometría final se expresa como:



3.4.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la Figura 3.3 se muestra el difractograma de la zeolita-H preparada. Al igual que para la zeolita-Na, se observa un difractograma en el que las señales aparecen bien definidas y características de una zeolita Faujasita.

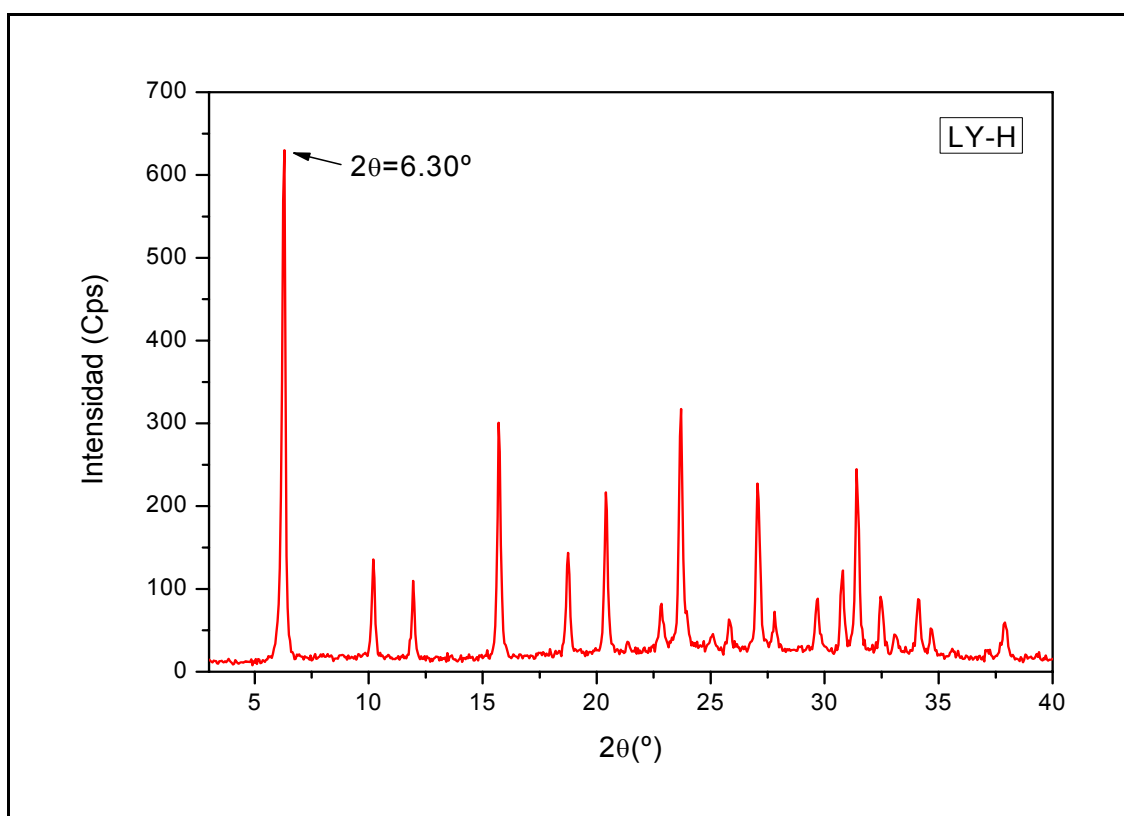


Figura 3.3 Difractograma de la zeolita LY-H.

3.5 PREPARACIÓN DE LA ZEOLITA DE COBRE

3.5.1 ESTUDIOS DE INTERCAMBIO

Mediante la técnica de ICP se han analizado los experimentos de intercambio, ya mencionados en el apartado 2.1.3 de Metodología.

Para la zeolita LY-Cu, se han obtenido los siguientes valores de cantidad de cobre intercambiado en la zeolita, expresados en meq Cu/g, que se muestran en las siguientes tablas:

Condiciones Experimentales	meq Cu/g
1-22-15	2,04
1-22-30	2,04
1-22-1	2,01
1-22-1D	1,99

* pH inicial de la mezcla zeolita-Cu es de 4,43.

Tabla 3.8 Ensayos de intercambio con cobre (II) de la zeolita LY para la solución de concentración 1 (0,05 M) a temperatura ambiente y a diferentes tiempos (15 min-1 día).

Obtenido el tiempo de intercambio óptimo, que corresponde a los 30 minutos, con los experimentos realizados pasamos a estudiar el efecto de la temperatura.

Condiciones Experimentales	meq Cu/g
1-22-30*	2,04
1-50-30	2,13
1-80-30	2,14

* pH inicial de la mezcla zeolita-Cu es de 4,43.

Tabla 3.9 Ensayos de intercambio con cobre (II) de la zeolita LY para la solución de concentración 1 (0,05 M), para las temperaturas (°C) y tiempos (min).

Condiciones Experimentales	meq Cu/g
2-22-30*	2,04
2-50-30	2,25
2-80-30	2,36

* pH inicial de la mezcla zeolita-Cu es de 4,29.

Tabla 3.10 Ensayos de intercambio con cobre (II) de la zeolita LY para la solución de concentración 2 (0,1 M), para las temperaturas (°C) y tiempos (min).

Condiciones Experimentales	meq Cu/g
3-22-30*	1,85
3-50-30	1,76
3-80-30	1,71

* pH inicial de la mezcla zeolita-Cu es de 3,76.

Tabla 3.11 Ensayos de intercambio con cobre (II) de la zeolita LY para la solución de concentración 3 (0,5 M), para las temperaturas (°C) y tiempos (min).

Al aumentar la temperatura se consigue una capacidad de intercambio superior a la que se obtiene a temperatura ambiente salvo en el caso de la concentración

más elevada en la que debido a que el pH se queda por debajo 4, como hemos mencionado anteriormente, las zeolita sufre un ataque químico (desaluminización) viendo afectada su estructura y su capacidad de intercambio, efectos que aumentan con la temperatura.

Una vez se han recopilado y analizado todos los datos, se ha determinado como condiciones óptimas para la preparación de la zeolita LY-Cu, las obtenidas para la muestra 1-22-30, por diversos factores:

- La cantidad de Cu^{2+} intercambiado nos indica que el intercambio es muy rápido y que no aumenta a partir de los 30 minutos.
- La concentración de cobre requerida es la más baja posible, dentro de los valores estudiados, lo que supone un ahorro del metal citado.
- No es necesario aportar calor, ya que el intercambio transcurre a temperatura ambiente (capacidad de intercambio de 2meq/g), consiguiéndose un ahorro energético importante.
- El tiempo de intercambio no es elevado.

Las condiciones adoptadas se deben especialmente a su mayor reproducibilidad en un entorno industrial.

3.6 CARACTERIZACIÓN DE LA ZEOLITA DE COBRE

3.6.1 CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS DE LA ZEOLITA DE COBRE

Se utiliza el mismo procedimiento analítico que en casos anteriores para llegar a la estequiometría del material.

3.6.1.1 ANÁLISIS ICP-OES

Los análisis por ICP-OES de la zeolita de cobre han permitido calcular que la relación atómica Si/Al para la LY-Cu es 2,1.

Los valores para Al y Na nos permiten determinar la estequiometría de la zeolita, obteniendo las siguientes relaciones atómicas: Na/Al= 0,2; Cu/Al= 0,3.

3.6.1.2 ANÁLISIS SEM-EDX

Los resultados de los análisis mediante SEM-EDX, se muestran en la Tabla 3.12.

Muestra	% Si (atom.)	% Al (atom.)	% Na (atom.)	% Cu (atom.)
LY - Cu	55,1	26,7	7,9	10,3
LY - Cu	55,9	26,2	7,5	10,4
Media	55,5	26,4	7,7	10,3

Tabla 3.12 Composición de la zeolita LY-Cu deducida con SEM-EDX.

La relación atómica Si/Al para la zeolita LY-Cu con la técnica SEM-EDX es de 2,1.

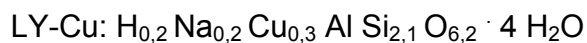
3.6.1.3 ANÁLISIS ELEMENTAL (C, H, N, S)

A continuación, se expone el análisis elemental (Tabla 3.13) para la determinación de las moléculas de agua.

Elemento	% Peso LY-Cu
Carbono	0,05
Hidrógeno	2,49
Nitrógeno	0,03
Azufre	0,16

Tabla 3.13 Composición elemental de la zeolita LY-Cu.

Tras el cálculo de los cationes de compensación de cargas y de las moléculas de agua, la estequiometría final se expresa como:



Los resultados de los cálculos estequiométricos de las zeolitas preparadas, así como la relación atómica Si/Al se resume en la tabla que se expone a continuación, junto con el dato teórico correspondiente a la zeolita sódica (LY tipo) que se obtiene de acuerdo a la “receta” de síntesis utilizada:

Muestra	Análisis	Estequiometría I	Estequiometría II	Si/Al
LY tipo	-		Na Al Si _{2,4} O _{6,8} · 4,4 H ₂ O	2,4
LY- Na	SEM-EDX	Al Si _{2,1}	-	
	ICP+AE	Na Al	Na Al Si _{2,1} O _{6,2} · 3,3 H ₂ O	2,1
LY-H	SEM-EDX	Al Si _{2,4}	-	
	ICP+AE	Na _{0,6} Al	H _{0,4} Na _{0,6} Al Si _{2,4} O _{6,8} · 2,8 H ₂ O	2,4
LY-Cu	SEM-EDX	Al Si _{2,1}	-	
	ICP+AE	Na _{0,2} Cu _{0,3} Al	H _{0,2} Na _{0,2} Cu _{0,3} Al Si _{2,1} O _{6,2} · 4 H ₂ O	2,1

Tabla 3.14 Estequiometrías calculadas para las zeolitas LY.

Como puede observarse en la tabla 3.14 se muestran las relaciones atómicas de los elementos de las zeolitas, por dos métodos de caracterización:

- Análisis mediante SEM-EDX, que permite determinar de una manera fiable la relación entre los átomos de Al y Si, pero no Na ni Cu, ya que están en baja concentración. (Estequiometría I)
- Análisis por ICP, que permite determinar de una manera más precisa la relación Na-Cu-Al, pero donde la concentración de Si se ve claramente incrementada por contaminación durante el proceso de análisis, como ya se ha indicado. (Estequiometría II)

Por todo ello se toma como estequiometría la especificada como estequiometría II, es decir la estequiometría final de la zeolita, la formada por la relación Na-Cu-Al procedente del análisis deducido con ICP y la relación Al/Si deducida con SEM.

Las moléculas de agua, como ya se ha explicado, se deducen del análisis de hidrógeno en el análisis elemental.

3.6.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

A continuación se muestra el difractograma de la LY-Cu, Figura 3.4. Al igual que para los dos casos anteriores (LY-Na y LY-H), se observa un difractograma en el que las señales aparecen bien definidas y características de una zeolita Faujasita,

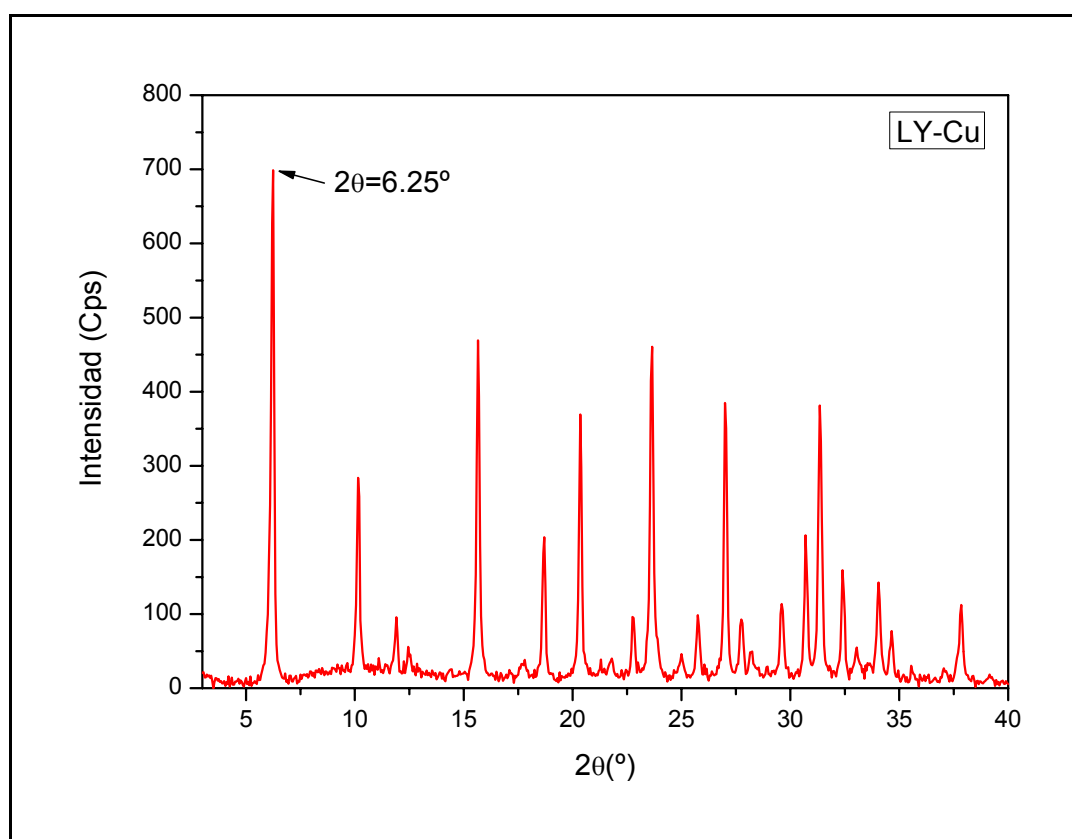


Figura 3.4 Difractograma de la zeolita LY-Cu.

3.6.3 MICROSCOPIA

La zeolita LY-Na sintetizada se ha observado mediante SEM, con el objetivo de visualizar la forma y distribución que presentan los cristales. La micrografía de la Figura 3.5 corresponde a la zeolita Faujasita. En ella se distinguen claramente los cristales típicos en forma de cubo-octaedros.

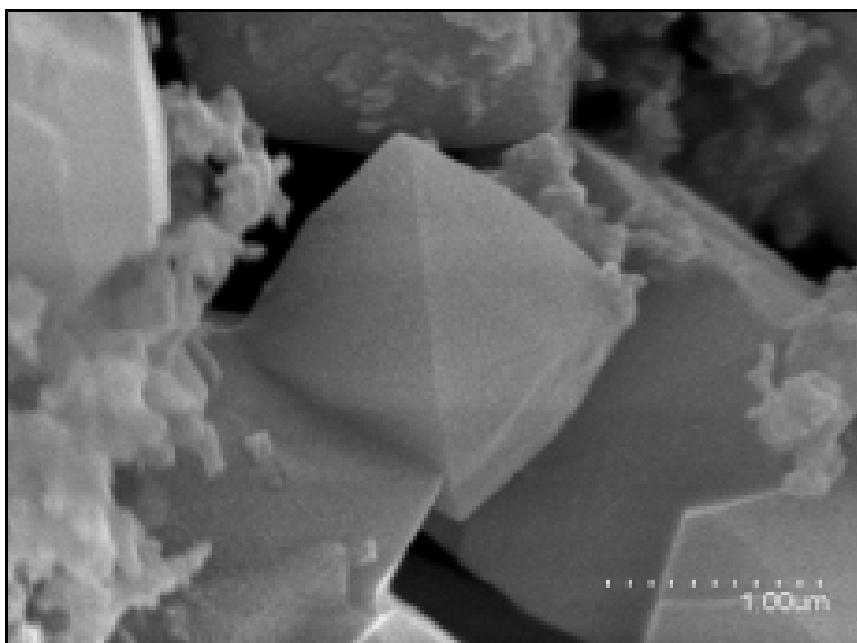


Figura 3.5 Micrografía SEM de la zeolita Faujasita.

3.7 PREPARACIÓN DE MONOLITOS DE LOS MATERIALES ZEOLÍTICOS PREPARADOS

Los monolitos de LY-Cu, LY-H y LY-Na, preparados según la metodología descrita en los apartados 2.5 y 2.6 respectivamente, presentan el aspecto que se recoge en las Figuras 3.6 y 3.7.



Figura 3.6 Aspecto de los monolitos de zeolita LY-Na y LY-H calcinados.



Figura 3.7 Aspecto de los monolitos de zeolita LY-Cu calcinados.

Los monolitos presentan una estructura homogénea, sin fisuras, con unas dimensiones aproximadas de 3 x 3 mm. La compactación ha sido muy favorable, lo que no evita que alguno de los monolitos se fracture, en cuyo caso no se utiliza en los experimentos de eliminación de NO_x y SO_2 .

3.8 CARACTERIZACIÓN DE LOS MONOLITOS POR SEM-EDX

A continuación (Figura 3.8) se muestran las micrografías de los monolitos LY-Cu mediante micrografías SEM de secciones de monolitos de LY-Cu transversal (a) y (c) y longitudinal (b) y (d). En la parte inferior de la figura se muestra, en detalle, el aspecto granuloso del material zeolítico aglomerado para conformar el monolito.

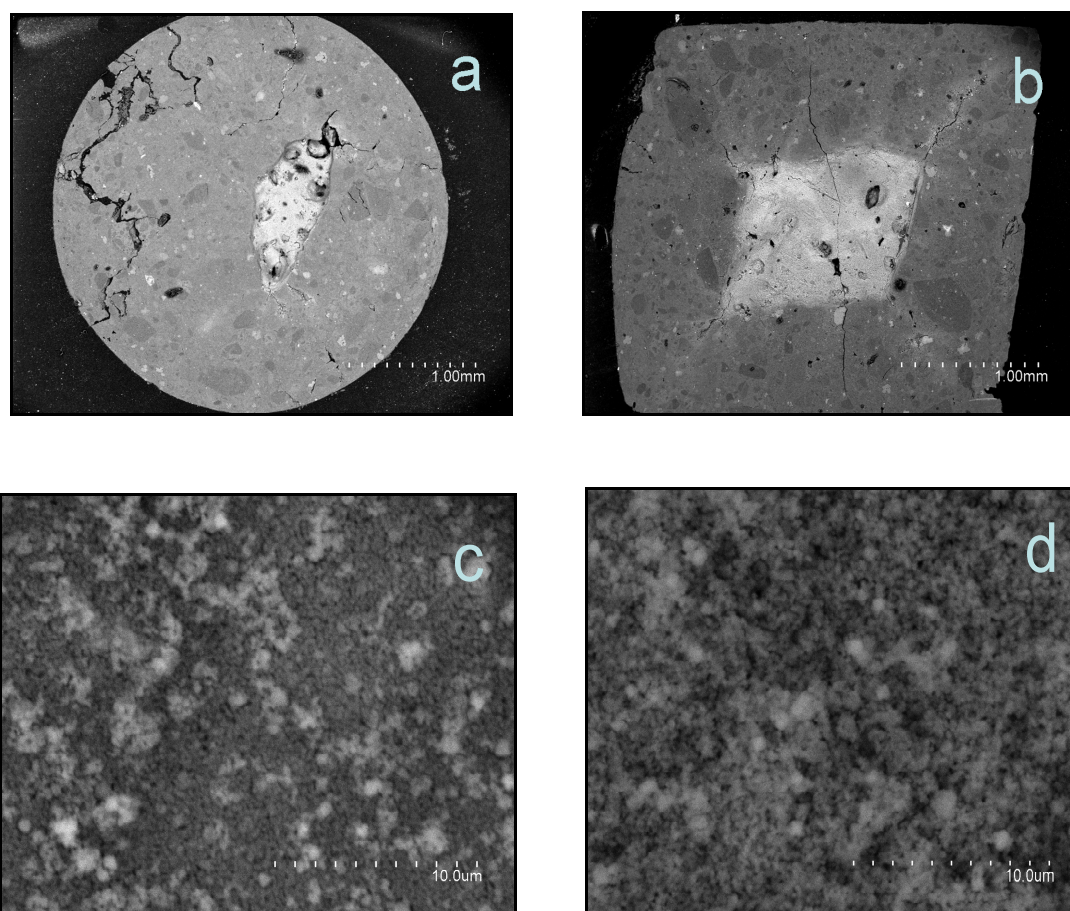


Figura 3.8 Micrografías de los monolitos LY-Cu, obtenidas mediante SEM.

Hay que destacar que no se observan direcciones preferenciales del material, ya que ambas secciones presentan estructura similar. Además, no se observan huecos, lo que indica una compactación favorable.

3.9 ENSAYOS DE REDUCCIÓN DE NO_x EN PLANTA EXPERIMENTAL DE LABORATORIO CON ZEOLITA DE COBRE.

En este apartado se muestran los resultados de la conversión de NO, cantidad de NO eliminada y selectividad para la reacción de reducción catalítica selectiva (SCR) de NO, utilizando como catalizador la zeolita LY-Cu. Además, a modo comparativo se realizan experimentos con la zeolita no intercambiada, la LY-H.

Las curvas de conversión de NO frente al tiempo se han obtenido a partir de la expresión:

$$\% \text{ Conversión NO} = \frac{(C_{NO}^0 - C_{NO}^t)}{C_{NO}^0} \cdot 100$$

Siendo C_{NO}^0 la concentración a la entrada del reactor y C_{NO}^t la concentración a la salida del reactor en cada instante de tiempo t .

La selectividad a N₂ de la reacción se expresa como:

$$\% \text{ Selectividad a N}_2 = \frac{C_{N_2}^t}{C_{N_2}^t + C_{N_2O}^t} \cdot 100$$

Siendo $C_{N_2}^t$ y $C_{N_2O}^t$ las concentraciones de N₂ y N₂O en el gas de salida del reactor, considerando que a la entrada del reactor no hay N₂ ni N₂O en la mezcla de gases.

La cantidad de NO eliminado se ha calculado a partir de la integración de las curvas concentración-tiempo.

3.9.1 EXPERIMENTOS CON LA ZEOLITA DE COBRE

Las curvas de conversión de NO frente al tiempo para la zeolita LY-Cu, obtenidas con una velocidad espacial de 1015 h^{-1} a distintas temperaturas de reacción y con agua (indicado como 5 % H_2O) en la mezcla de gases de entrada (1000 ppmv NO, 1100 ppmv NH_3 , 6 % O_2 , 5 % H_2O , balance Ar), se muestran en la Figura 3.9.

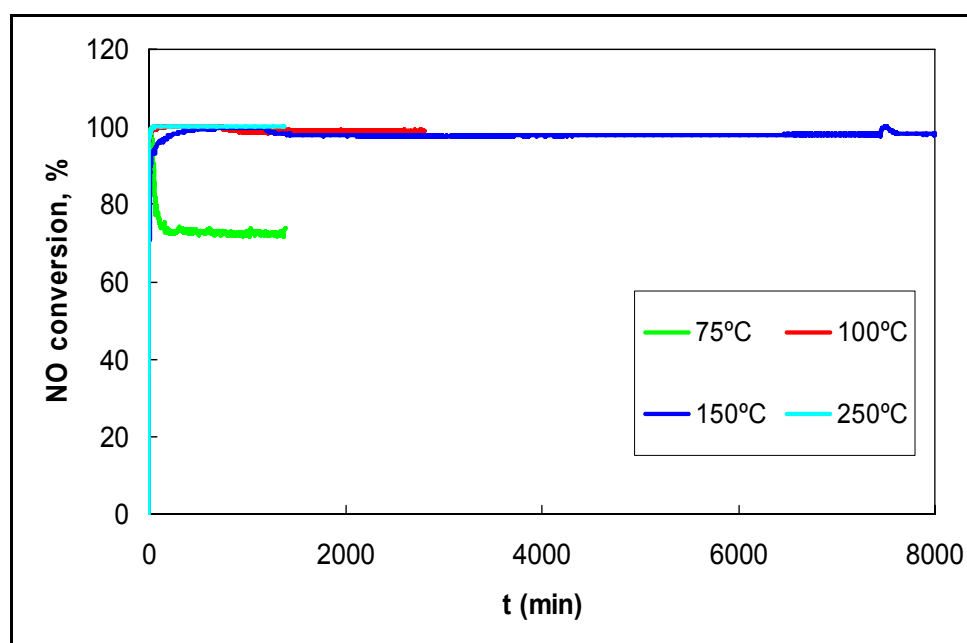


Figura 3.9 Curvas de conversión de NO para la zeolita LY-Cu.

(Velocidad espacial: 1015 h^{-1} . Gases a la entrada: 1000 ppmv NO, 1100 ppmv NH_3 , 6 % O_2 , 5 % H_2O , balance Ar).

Se puede observar como la conversión aumenta con la temperatura de reacción. Para las temperaturas de reacción más altas, el estado estacionario se alcanza a los pocos minutos del comienzo de la reacción. Esto no ocurre en el caso de la reacción llevada a cabo a menor temperatura, que además de decrecer la

conversión hasta su estabilización, se tarda en alcanzar el equilibrio unas 3 horas, comparable al tiempo que tarda la realizada a 150 °C de 4 horas.

El experimento llevado a cabo a 150 °C se mantuvo durante 5 días con el fin de poder observar la desactivación del catalizador, sin embargo, este hecho no ocurrió. Además, al tratarse de una instalación de laboratorio no fue posible alargar los experimentos más tiempo del indicado.

Si se representa la conversión alcanzada en el estado estacionario frente a la temperatura (Figura 3.10) se puede observar un cambio de pendiente entre las temperaturas de 75 a 100 °C, lo que parece indicar un cambio en el mecanismo de reacción, posiblemente favoreciendo la reacción entre NH_3 y NO adsorbidos previamente. Aunque la adsorción de NH_3 está desfavorecida a altas temperaturas, como teóricamente todo lo que se adsorbe debe reaccionar con el NO , quedan rápidamente sitios libres para la adsorción de las especies que reaccionan.

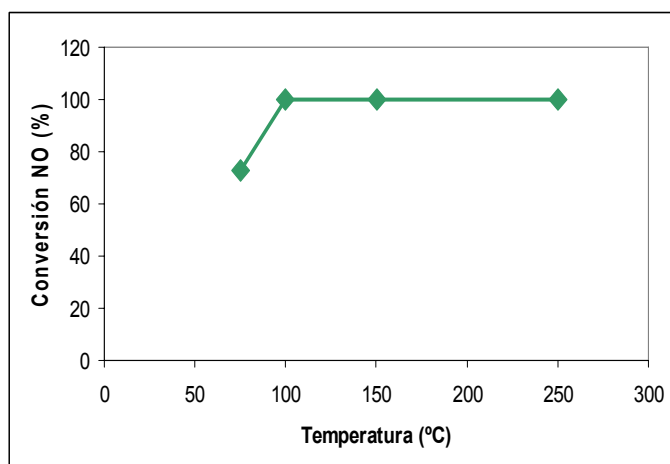


Figura 3.10 Eficacia de reducción de NO .

(Velocidad espacial: 1015 h^{-1} . Gases a la entrada: 1000 ppmv NO , 1100 ppmv NH_3 , 6 % O_2 , 5 % H_2O , balance Ar).

En todos los casos (en las condiciones de operación descritas) la selectividad fue del 100 % cuando se alcanza el estado estacionario. En los primeros minutos de la reacción, la selectividad alcanza un mínimo de aproximadamente el 35 %. Es la temperatura de 250 °C a la cual se alcanza la máxima conversión de NO en el estado estacionario.

Por otro lado, para evaluar la influencia de la velocidad espacial en la conversión de NO utilizando como catalizador la zeolita LY-Cu reutilizada, se llevan a cabo experimentos en las siguientes condiciones de operación: temperatura de 100 °C, mezcla de gases de entrada: 1000 ppm NO, 1100 ppm NH₃, 6 % O₂, 5 % H₂O y Ar como balance y velocidades espaciales de 1015 h⁻¹, 2030 h⁻¹, 3045 h⁻¹, 4060 h⁻¹, recogidos en la Figura 3.11.

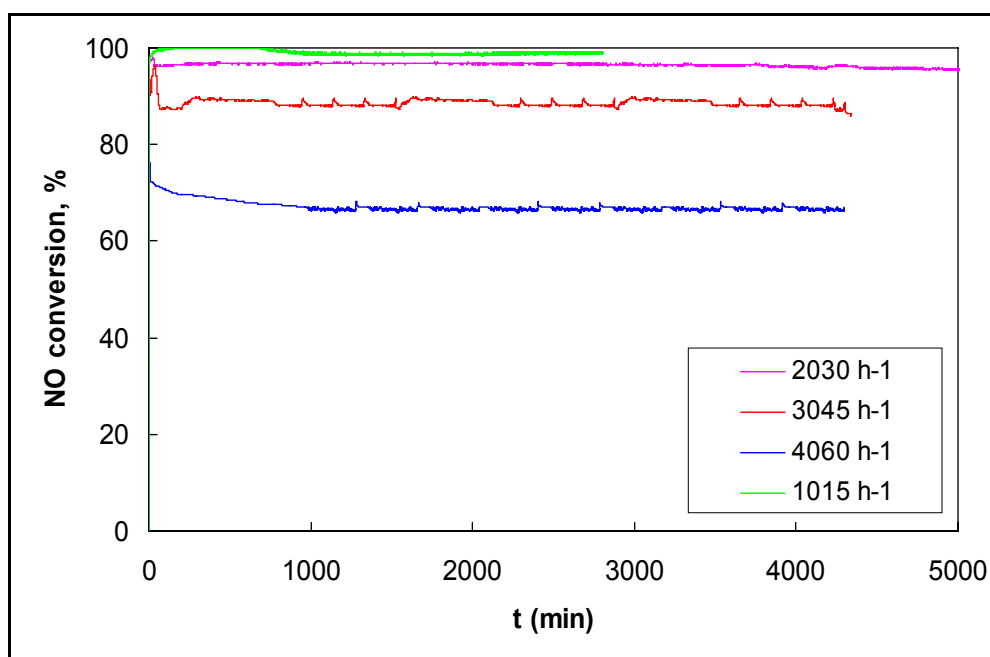


Figura 3.11 Curvas de conversión de NO para la zeolita LY-Cu reutilizada a temperatura de 100 °C y velocidades espaciales de 2030 h⁻¹, 3045 h⁻¹, 4060 h⁻¹.
(Gases a la entrada: 1000 ppmv NO, 1100 ppmv NH₃, 6 % O₂, 5 % H₂O, balance Ar).

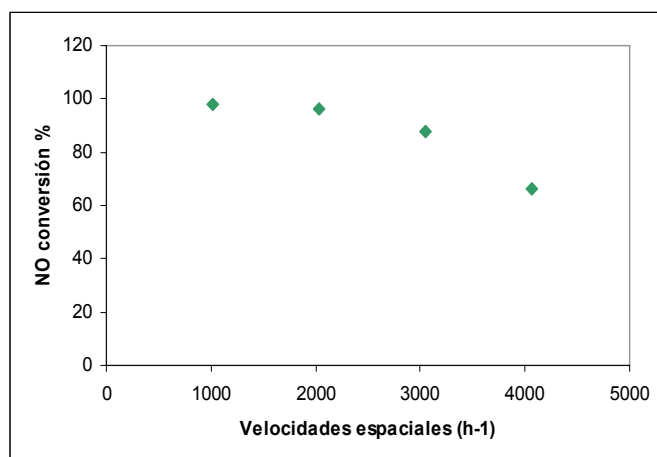


Figura 3.12 Influencia de la velocidad espacial en la conversión de NO.
(Gases a la entrada: 1000 ppmv NO, 1100 ppmv NH₃, 6 % O₂, 5 % H₂O, balance Ar).

En la Figura 3.12 se puede observar que la conversión alcanzada en estado estacionario disminuye al aumentar la velocidad espacial, sin embargo, incluso en las peores condiciones, la conversión presenta un valor elevado, aunque la máxima velocidad espacial utilizada está lejos de las utilizadas con los catalizadores comerciales (del orden de 20000 h⁻¹)

3.9.2 EXPERIMENTOS CON LA ZEOLITA ÁCIDA

Para establecer las propiedades catalíticas de la zeolita intercambiada con cobre, se llevaron a cabo experimentos de reducción de NO con la zeolita sin intercambiar, LY-H, en las condiciones de operación: mezcla de gases de entrada: 1000 ppmv NO, 1100 ppmv NH₃, 6 % O₂, 0 % ó 5 % H₂O y Ar como balance, temperatura de 200 °C y 300 °C y velocidad espacial de 1015 h⁻¹.

En la Figura 3.13 se muestran las curvas de conversión de NO frente al tiempo para la zeolita LY-H en las condiciones de operación previamente mencionadas, utilizando tanto muestra fresca como muestra previamente secada.

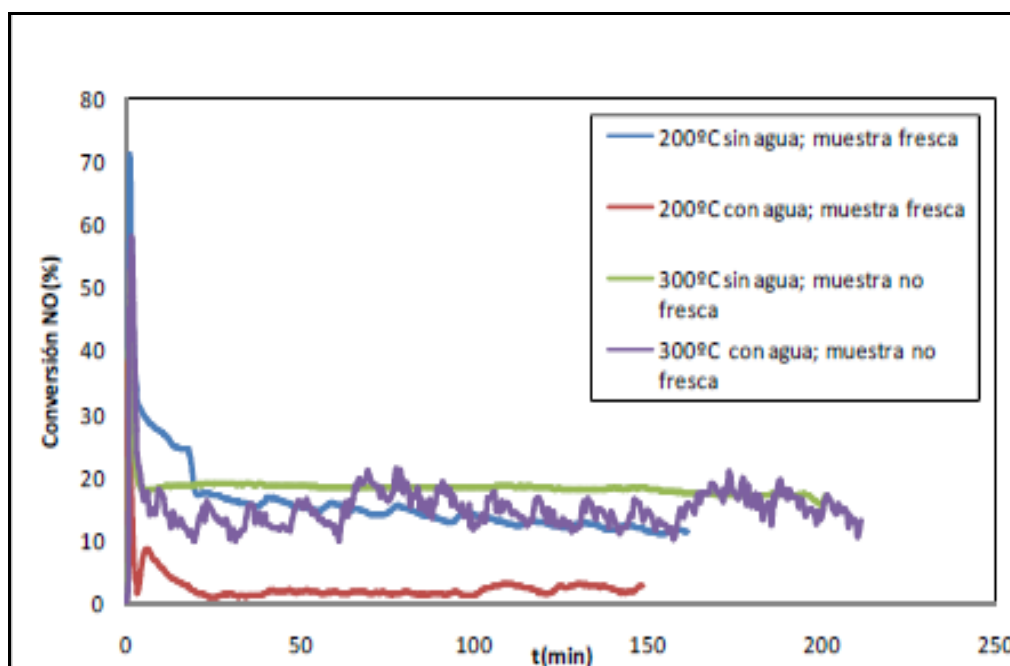


Figura 3.13. Curvas de conversión de NO para la zeolita LY-H.

(Velocidad espacial: 1015 h^{-1} . Gases a la entrada: 1000 ppmv NO, 1100 ppmv NH_3 , 6 % O_2 , 0 % H_2O - referencia sin agua-, 5 % H_2O -referencia con agua-, balance Ar).

Las conversiones son en todos los casos muy bajas, comparadas con los experimentos llevados a cabo con la zeolita LY-Cu. Además, la selectividad a N_2 es en todos los casos menores del 5 %.

Este hecho demuestra que la actividad catalítica es debida a la presencia del cobre intercambiado. El metal confiere propiedades catalíticas y la estructura de la zeolita proporciona el soporte necesario para el cobre, además de la estructura porosa necesaria para la difusión de los gases a los sitios de adsorción.

3.10 ENSAYOS DE RETENCIÓN DE SO₂ EN PLANTA EXPERIMENTAL DE LABORATORIO CON ZEOLITA DE COBRE

En este apartado se muestran los resultados de la eliminación de SO₂, utilizando la zeolita LY-Cu como adsorbente. Además, a modo comparativo se realizan experimentos con la zeolita de partida LY-Na.

Los resultados se describen en términos de adsorción de SO₂: C/C_0 , siendo C la concentración de SO₂ en un instante t y C₀ la concentración inicial de SO₂, medida cuando la corriente de gas se pasa por el by-pass del reactor, antes de empezar un experimento.

Se obtiene de esa manera las curvas de ruptura donde se representa la C/C_0 frente al tiempo.

Se siguió la intensidad de la masa correspondiente al SO₃ para evaluar la posibilidad de una oxidación del SO₂ en presencia de oxígeno, pero no se detectó en ningún caso.

3.10.1 EXPERIMENTOS CON LA ZEOLITA DE COBRE

Como las zeolitas presentan una alta capacidad de retención de agua, inicialmente se realizan los experimentos sin ella para poder determinar la capacidad de retención de SO₂.

Las curvas de ruptura del SO₂ frente al tiempo para la zeolita LY-Cu, obtenidas con una velocidad espacial de 1015 h⁻¹ a distintas temperaturas de reacción y sin agua (indicado como 0 % H₂O) en la mezcla de gases de entrada: 1000 ppmv SO₂, 6 % O₂, 0 % H₂O, balance Ar, se muestran en la Figura 3.14.

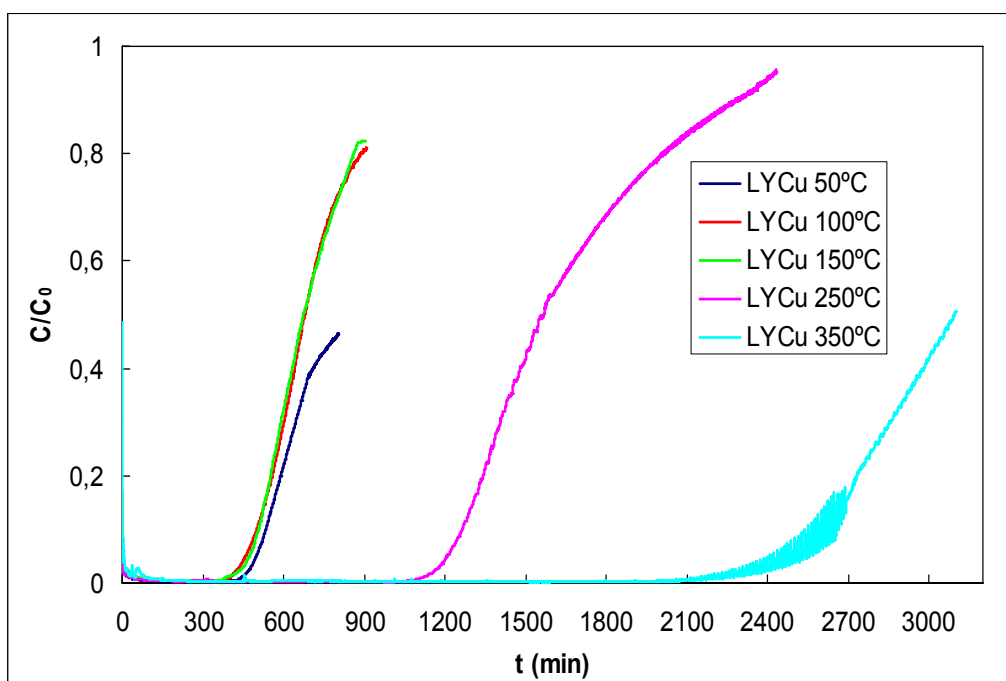


Figura 3.14 Curvas de ruptura de SO₂ para la LY-Cu.

(Velocidad espacial: 1015 h⁻¹. Gases a la entrada: 1000 ppmv SO₂, 6 % O₂, 0 % H₂O, balance Ar).

Se observa que al aumentar la temperatura hay un aumento en la adsorción de SO₂, siendo contrario a lo que cabe esperar, ya la adsorción se ve desfavorecida con la temperatura. Esto hace sospechar que lo que sucede en realidad es que el SO₂ sufre una reacción catalizada por el cobre pasando a SO₃ y reaccionando con el agua presente en la propia zeolita para quedar retenido como H₂SO₄.

Teniendo en cuenta este comportamiento y que en las condiciones reales es imposible que no se encuentre presente el agua, se han realizado los experimentos con la zeolita LY-Cu recogidos en la Figura 3.15, en las siguientes condiciones: mezcla de gases de entrada 1000 ppmv SO₂, 6 % O₂, 5 % H₂O, balance Ar, temperatura 350 °C y velocidad espacial de 1015 h⁻¹.

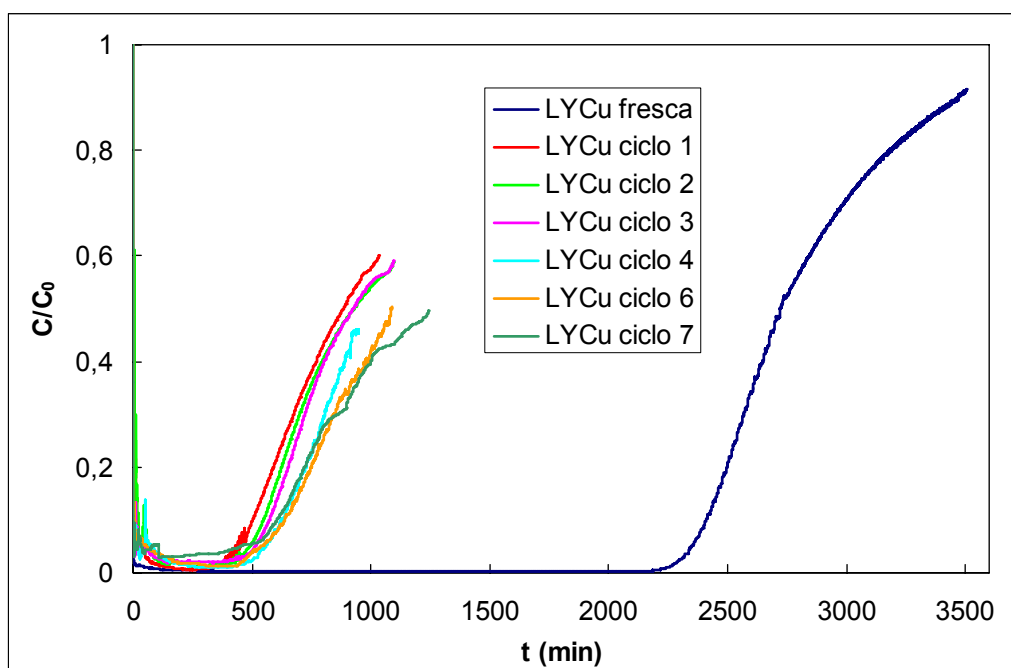


Figura 3.15 Curvas de ruptura de SO_2 para la LY-Cu a temperatura de 350 °C.
(Velocidad espacial: 1015 h^{-1} . Gases a la entrada: 1000 ppmv SO_2 , 6 % O_2 , 5 % H_2O , balance Ar).

La situación ideal, como podemos ver en la Figura 3.15, sería disponer siempre de material fresco ya que con el se obtiene una alta capacidad de adsorción, pero a nivel práctico lo que se hace es intentar regenerar el material cuando este se encuentra saturado y no es capaz de retener más SO_2 .

Este proceso, que se ha denominado como ciclo, consiste en una desorción que se lleva a cabo a una temperatura de 500 °C y una velocidad espacial de 1015 h^{-1} de Ar. El tiempo usado para la regeneración varía en función de la evolución del SO_2 , teniendo en cuenta que el punto final se alcanza cuando la concentración es inferior a 30 ppmv SO_2 .

Una vez regenerada la muestra de LY-Cu se encuentra que disminuye mucho su capacidad de retención, pero que esta se mantiene a lo largo de los ciclos. Esta disminución se debe a que la zeolita LY-Cu pierde en el proceso su estructura como se puede comprobar en la Figura 3.16 (en comparación con el difractograma de la zeolita LY-Cu fresca en la Figura 3.4) y al envenenamiento del cobre por el S, como puede seguirse en el pico señalado en la Figura 3.16, que corresponde al CuS (fase cristalina covalita).

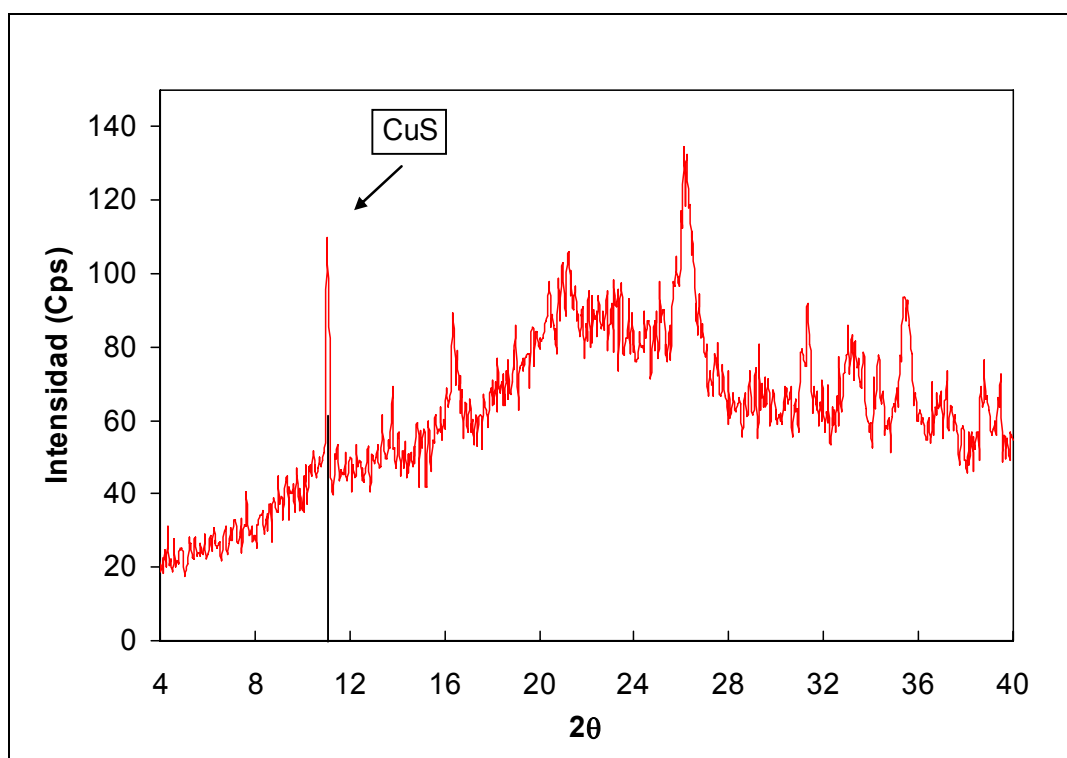


Figura 3.16 Difractograma de la zeolitas LY-Cu regenerada.

Para comprobar que la presencia de agua es necesaria para la retención se han realizado los experimentos recogidos en la Figura 3.17 en las siguientes condiciones: velocidad espacial de 1015 h^{-1} , temperatura $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, mezcla de gases de entrada 1000 ppmv SO_2 , $6 \text{ } \%$ O_2 , $0 \text{ } \%$ H_2O , balance Ar.

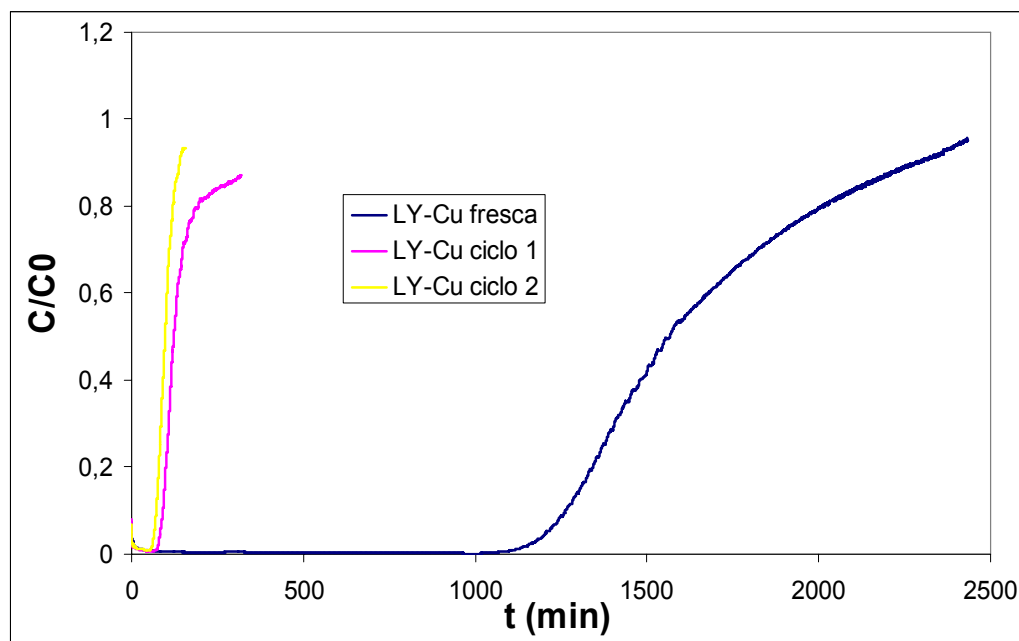


Figura 3.17 Curvas de ruptura de SO_2 para la LY-Cu a temperatura de $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
(Velocidad espacial: 1015 h^{-1} . Gases a la entrada: 1000 ppmv SO_2 , $6 \text{ } \%$ O_2 , $0 \text{ } \%$ H_2O , balance Ar).

Como se puede ver después del ciclo de regeneración de la muestra de LY-Cu , apenas existe retención, mientras que si existe esa capacidad en la muestra fresca que contiene el agua retenida por la zeolita. Al regenerar, no sólo eliminamos de la zeolita el H_2SO_4 formado gracias al agua retenida en la zeolita original, sino que el agua restante también es desorbida, quedando la zeolita totalmente seca y por lo tanto sin posibilidad de formar el H_2SO_4 en el ciclo posterior a la regeneración. Lo que parece confirmar que es necesaria la presencia de agua para la retención del SO_2 como H_2SO_4 .

3.10.2 EXPERIMENTOS CON LA ZEOLITA SÓDICA

Para establecer la capacidad catalítica real de la zeolita intercambiada con cobre, se llevaron a cabo experimentos de retención de SO_2 con la zeolita sódica de partida LY-Na, utilizando esta como blanco de comparación.

En la Figura 3.18 se muestran las curvas ruptura para la zeolita LY-Na en las condiciones de operación: velocidad espacial de 1015 h^{-1} , temperatura de 100°C , mezcla de gases de entrada: 1000 ppmv SO_2 , 6 % O_2 , 0 % H_2O (sin agua) y 5 % H_2O (con agua) y Ar como balance.

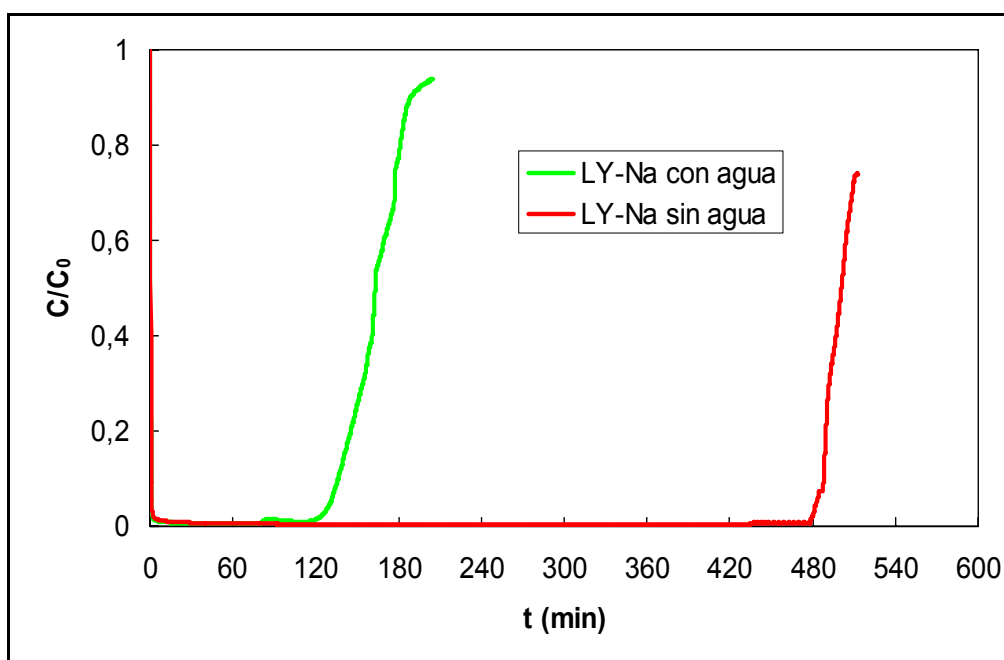


Figura 3.18 Curvas de ruptura de SO_2 para la LY-Cu a temperatura de 100°C .
(Velocidad espacial: 1015 h^{-1} . Gases a la entrada: 1000 ppmv SO_2 , 6 % O_2 , 0 % H_2O - referencia sin agua-, 5 % H_2O -referencia con agua-, balance Ar).

La zeolita sódica presenta un comportamiento peor en presencia de agua ya que existe competencia en la adsorción entre esta y el SO_2 . Esto es debido a que no se encuentra presente el cobre como catalizador del SO_2 para su retención como H_2SO_4 .

Para explicar el efecto de la temperatura en la adsorción se muestran las curvas de ruptura de los experimentos realizados para la zeolita LY-Na (Figura 3.19) en las condiciones de operación: velocidad espacial de 1015 h^{-1} , mezcla de gases de entrada: 1000 ppmv SO_2 , 6 % O_2 , 0 % H_2O y Ar como balance y temperaturas de 100 °C, 150 °C y 300 °C.

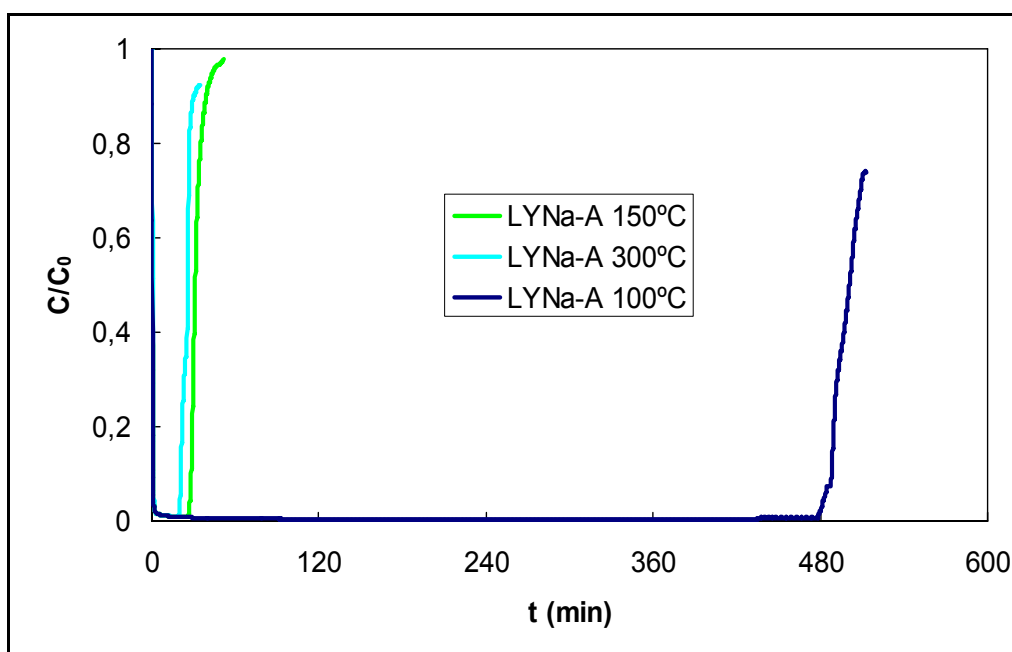


Figura 3.19 Curvas de ruptura de la zeolita LY-Na a temperaturas de 100°C, 150°C y 300°C. (Velocidad espacial: 1015 h^{-1} . Gases a la entrada: 1000 ppmv SO_2 , 6 % O_2 , 0 % H_2O , balance Ar).

Como se esperaba el aumento de temperatura es negativo para la adsorción, ya que se está produciendo precisamente la adsorción del SO_2 y no el proceso de retención catalítico que obtenemos con el cobre presente en la zeolita favorecido a altas temperaturas y en presencia de agua.

4 CONCLUSIONES

Las conclusiones del presente proyecto se exponen a continuación:

1. La utilización de extractos alcalinos de cenizas volantes como fuente de silicio para la síntesis de zeolita del grupo de la Faujasita es factible. La zeolita sintetizada presenta una buena cristalización, aunque su relación Si/Al es algo inferior a la esperada de acuerdo con la receta seguida. Esto último es positivo ya que supone una mayor capacidad de intercambio de cationes con respecto a la teórica a obtener.
2. La preparación de la correspondiente zeolita-Cu mediante intercambio de la forma zeolita Y con Cu^{2+} se estudia bajo la influencia de tres variables: concentración de Cu^{2+} , temperatura y tiempo. Se concluye que las mejores condiciones de intercambio se consiguen para valores bajos de las variables citadas, contrariamente a lo que cabría esperar desde el punto de vista teórico del fenómeno del intercambio catiónico.
3. La estequiometría que presentan la zeolita-Cu preparada, muestra que el catión Cu^{2+} no consigue entrar en todas las posiciones de intercambio de la zeolita para desalojar al Na^+ que ocupa dichas posiciones.
4. La metodología seguida para conformar la zeolita-Cu en forma de monolitos (aglomeración con alúmina, prensado y calcinación) ha sido útil. Los monolitos preparados con los diferentes materiales zeolíticos han sido lo suficientemente robustos para resistir las condiciones de los ensayos de eliminación de NO_x y SO_2 en planta.

5. De los experimentos realizados con la zeolita no intercambiada con cobre, se puede concluir que la reacción de reducción catalítica selectiva del NO y la retención de SO₂ solo ocurre en presencia del catión cobre.
6. La reducción de NO mediante la reducción catalítica selectiva (SCR) empleando amoníaco como agente reductor y la zeolita LY-Cu como catalizador presenta elevadas conversiones a temperaturas menores que los catalizadores comerciales (aunque a velocidades espaciales bajas). Esta elevada actividad catalítica se mantiene a lo largo de un experimento a escala de laboratorio (5 días).
7. La selectividad a N₂ de la reacción de reducción de NO mediante SCR es casi del 100 % cuando se alcanza el estado estacionario. Para las temperaturas a las cuales se obtienen altas conversiones, el tiempo necesario en alcanzar el estado estacionario es pequeño, con lo que la cantidad de N₂O emitido es despreciable.
8. La retención de SO₂ sobre muestra de zeolita LY-Cu fresca presenta elevados tiempos de ruptura, que se ven afectados negativamente al regenerar las zeolitas una vez que se han saturado. Sin embargo la capacidad de retención sigue siendo elevada después de la regeneración y se mantiene a lo largo de los ciclos retención-regeneración.

5 BIBLIOGRAFÍA

Baerlocher, C., Meier, W., & Olson, D. (2001). Atlas of zeolite framework types. ELSEVIER.

Barrer, R. (1982). "Hydrothermal Chemistry in zeolites". Academic Press .

Bauvais, C., Boutin, A., & Fuchs, A. H. (2004). "A Numerical Evidence for Nonframework Cation Distribution Upon Water Adsorption in Faujasite Zeolite". Chem Phys Chem , 1791-1793.

Breck, D. W. (1974). Exchange Capacity of Various Zeolites. En D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves. Estructure, Chemistry and Use (pág. 537). New York: John Willey & Sons.

Breck, D. W. (1974). Zeolite Molecular Sieves. Estructure, Chemistry and Use. New York: John Willey & Sons.

Čapeka, L., Kreibicha, V., Dědečka, J., Grygarb, T., Wichterlová, B., Sobalíka, Z., y otros. (2004). Analysis of Fe species in zeolites by UV–VIS–NIR, IR spectra and voltammetry. Effect of preparation, Fe loading and zeolite type . Microporous and Mesoporous Materials , 281.

Chen, J., Chen, Q., & Li, Y. (2006). Characterization and adsorption properties of porous carbon nanofiber granules. China Particuology , 238-242.

Hirofu Uehara y Mitsuo Sato, Michihiro Miyake y Motohide Matsuda. Japan. Thermal and spectroscopic characterization of polypyrrole formed in zeolite Y. (1998)

Jin-Hua Fei, Ming-Xia Yang, Zhao Hou and Xiao-Ming Zheng. China. Effect of the addition of manganese and zinc on the properties of copper-based catalyst for the synthesis of syngas to dimethyl ether. (2004)

Masaku Anpo, Masaya Matsuoka, Kanami Hano, Hirotsugu Mishima, Takehiko Ono, Hiromi Yamashita. Japan. Photocatalytic decomposition of NO₂ on Cu⁺/Y-zeolite catalysts prepared by ion-exchange. (1997)

Steven A. Anderson, Thatcher W. Root. USA. Kinetic studies of carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over Cu⁺X zeolite catalyst. (2002)

Mannar R. Maurya, Salam J.J. Titinchi, Shri Chand. India. Oxidation of phenol with H₂O₂ catalysed by Cu (II), Ni (II) and Zn (II) complexes of N,N'-bis-(salicylidene) diethylenetriamine (H₂saldien) encapsulated in Y-zeolite. (2003)

Paul A. Anderson, Michael J. Edmondson, Peter P. Edwards, Ian Gameson, P. Jill Meadows. UK. Production of ultrafine single-crystal copper wires through electron beam irradiation of Cu-containing zeolite X. (2004)

A. Dyers, S. A. I. Barri. England. The mobility of cations in synthetic zeolites with the faujasite framework-VII. The mobility of copper in X and Y zeollites. (1976)

Hermann Beyer, Peter A. Jacobs, Jan B. Uytterhoeven, Luc J. Vandamme. Belgiem. Characterization and catalytic activity for carbon monoxide of different forms of copper-exchanged zeolites Y.

Delahay, G., & Coq, B. (2002). Zeolites for cleaner technologies (Vol. 3). (M. Guisnet, & J. Gilson, Edits.) Catalytic Sciences Series.

Dwyer, J., & Dyer, A. (1984). "Zeolites- an introduction" (Vol. 2). Chemistry and Industry.

ECOBA. (2005). Obtenido de European Association for use of the By-Products of Coal-Fired: <http://www.ecoba.com>

H. Bosh, F. J. (1988). Catalysis Today 2.

Harter, P. (1989). Acidic deposition-ecological effects on surface waters. IEA Coal Research .

Hjalmarsson, A. (1990). NOx control technologies for coal combustion. IEA Coal Research .

Hidenori Yahiro , Masakazu Iwamoto. Copper ion-exchanged zeolite catalysts in the NOx reaction.

Instituto de Carboquímica. (2007). Obtenido de Técnicas de análisis: <http://www.icb.csic.es>

Iwamoto, M. J. (1994). Zeolites and related Microporous Materials (Vol. 84). (H. Holderich, Ed.) Elsevier Science and Catalysis.

Khol, A., & Nielsen, R. (1997). Gas Purification. Gulf Publishing Company .

Li, H., & Armor, J. (1997). "Low-silica EMT/FAU intergrowth zeolites with Si/Al=1.0" (Vol. 9). Microporus Materials.

Louhurst, J., Raper, D., Lee, D., Heath, B., & King, H. (1993). Fuel 72 , 1261.

Louhurst, J., Raper, D., Lee, D., Heath, B., & King, H. (1993). Fuel 72 , 1363.

Martín, J. M. (2001). Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas. Madrid.

Maurin, G., Senet, P., Devautour, S., Gaveau, P., Henn, F., Van Doren, V., y otros. (2001). Combining the Monte Carlo Technique with SI NMR Spectroscopy: Simulations of Cation Locations in Zeolites with various Si/Al Ratios. *J. Phys. Chem* , 9157-9161.

McEwan, M., & Philips, C. (1975). *Chemistry of the atmosphere*. Londres: Arnold.

Milton, R. (1959). Patente nº 2.882.243. U.S.

Qi, G., & Yang, R. T. (2005). Ultra-active Fe/ZSM-5 catalyst for selective catalytic. *Applied Catalysis B* , 13-22.

Robson, H. (2001). Faujasite. En H. Robson, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials* (págs. 156-157). Baton Rouge (Luisiana): ELSEVIER.

Seinfeld, E. (1978). *Contaminación Atmosférica*. McGraw-Hill.

Loay Hidmi and Marc Edwards. Role of temperature and pH in $\text{Cu}(\text{OH})_2$ solubility. (1999)

Bala Ramachandran, Richard G. Herman, Sukwon Choi, Harvey G. Stenger, Charles E. Lyman, John W. Sale. Testing zeolite SCR catalyst under protocol conditions for NO_x abatement from stationary emission sources. (2000)

Shiokawa, K., & Ito, M. (1989). *Zeolites*.

Stanczyk, K. (1999). *Energy Fuels* 13 , 82.

Vitale, C. F., Mellot, L. M., & Cheetham, B. a. (1997). *J. Phys. Chem* , 101.

Vitale, G., Mellot, C., Bull, L., & Cheetham, A. (1997). *J. Phys. Chem B* , 101.

Marcus Mello and Mladen Eic. Adsorption of sulphur dioxide from pseudo binary mixtures on hydrophobic zeolites: Modeling of the breakthrough curves. (2002)

Sabina A. Rouf and Mladen Eic. Adsorption of SO₂ from wet mixtures on hydrophobic zeolites. (1997)

S.D Kirik, A.A Dubkov, O.M Sharonova and A.G Anshits. X-ray powder diffraction and t.p.d study of SO₂ adsorption on type Y zeolite. (1992)